АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

27495—31306

*

№ 9 1958

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР *В. В. Серпинский*

ЧЛЕНЫ РЕДКОЛЛЕГИИ: *Д. А. Бочвар, В. В. Кафаров, В. Л. Кретович, Д. Н. Курсанов, К. С. Топчиев, Н. А. Фуко*

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ *Е. А. Терентьева*

СОДЕРЖАНИЕ

Адрес редакции: Москва, Д-219, Балтийский поселок, д. 42-Б

REFERATIVNYI ZHURNAL KHIMIYA

CONTENTS

Editorial Office: Moscow, D-219, Baltijsky poselok, 42-B

Р Е

Рефера

МЕТ

27495. Великой Пейво АН Лат
27496. ской р Союзе. zialistis der Ch ner), (нем.)
27497. власти tās att Mālm Изв. А
27498. Иони вып. 2
27499. рых т Гуцо Одесск
27500. зическ Бори метаф химич (Болг
27501. мнени А. Сн хими Ошибо 1957, 3 рутения го Сняд
27502. реакц ckung stat 602 (На ос

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 27495—31306 № 9 10 мая 1958 г.

I

(Рефераты 27495—28615)

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

Редактор *Д. И. Тумаркин*

27495. **Наука в Советской Латвии к 40-й годовщине Великой Октябрьской социалистической революции.** Пейве Я. В. LatvPSR Zinātņu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1957, № 10, 7—17

27496. **Влияние Великой Октябрьской социалистической революции на развитие химии в Советском Союзе.** Хейдингер (Der Einfluß der Großen Sozialistischen Oktoberrevolution auf die Entwicklung der Chemie in der Sowjetunion. Heidinger Werner), Chem. Technik, 1957, 9, № 10, 570—572 (нем.)

27497. **Развитие науки о бетоне за 40 лет Советской власти.** Малмейстерс (Zinātne par betonu un tās attīstība socialistskās padomju varas 40 gados. Mālmeisters A.), LatvPSR Zinātņu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1957, № 10, 153—158 (лат.)

27498. **Борьба материализма с идеализмом в химии.** Ионидн П. П., Тр. Моск. автомоб.-дор. ин-та, 1957, вып. 20, 3—20

27499. **О проявлении законов диалектики в некоторых теориях современной химической кинетики.** Гуцол А. З., Тр. Кафедры марксизма-ленинизма. Одесск. высш. мореходн. уч-ще. М., 1957, 3—10

27500. **Прогрессивно-материалистические и метафизические тенденции в развитии геохимических наук.** Борисов (Прогрессивно-материалистические и метафизическите тенденции в развитието на геохимическите науки. Борисов Иван), Природа (Бълг.), 1957, 6, № 2, 15—18 (болг.)

27501. **Письмо в редакцию (по поводу ошибочного мнения А. Ф. Капустинского об открытии рутения А. Снядецким).** Звягинцев О. Е., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 12, 2839—2840

Ошибочность мнения А. Ф. Капустинского (РЖХим, 1957, 33377) обосновывается сопоставлением свойств рутения со свойствами элемента «вестия», описанного Снядецким. Д. Т.

27502. **К истории открытия йода и йодкрахмальной реакции.** Аугустат (Zur Geschichte der Entdeckung des Jods sowie der Jod-Stärke-Reaktion. Augustat S.), Ernährungsforschung, 1957, 2, № 4, 599—602 (нем.)

На основе данных из оригинальной литературы доказывается, что: 1) йод был открыт Б. Куртуа не в 1811 г., как это обычно считается, а в середине 1812 г.; 2) йодкрахмальная р-ция (ЙКР) была открыта в течение 1814 г. Коленом (J. J. Colin) и Готье де Клобри (H. Gaultier de Claubry) и независимо от них Штромейером (F. Stromeyer), причем историч. приоритет принадлежит первым, так как их сообщение появилось раньше; 3) аналитич. значение ЙКР было открыто Штромейером. Д. Т.

27503. **Густав Пётровский. К 100-летию открытия реакции на белки.** Остаховский (Gustaw Piotrowski (1833—1884). (Na stuletnią rocznicę odkrycia odczynu białkowego). Ostachowski Emilian), Kwart. historii nauki i techn., 1957, 2, № 3, 515—528 (польск.; рез. русск., англ.)

Очерк жизни и научной деятельности Г. Пётровского (1833—1884), проф. физиологии и микроскопии Краковского ун-та. Подробно рассматривается его работа по р-ции на белки и приводятся доказательства того, что он автор биуретовой р-ции. Д. Т.

27504. **Мишель Эжен Шеврёль.** Мёрс (Michel Eugène Chevreul. 1786—1889. Meurs G. J. van), Voeding, 1957, 18, № 12, 675—681 (гол.)

См. также РЖХим, 1957, 40151. Д. Т.

27505. **А. Ф. Волкова, Е. А. Фомина-Жуковская и В. Е. Богдановская-Попова — русские химики-материалисты.** Гуцол А. З., Тр. Кафедры марксизма-ленинизма. Одесск. высш. мореходн. уч-ще. М., 1957, 50—56

Краткие сведения о жизни и деятельности первых женщин-химиков в России. Д. Т.

27506. **Памяти Виталия Григорьевича Хлопина (1890—1950).** Старик И. Е., Тр. Радиев. ин-та, АН СССР, 1957, 6, 5—11

27507. **Памяти Бориса Александровича Никитина (1906—1952).** Вдовенко В. М., Тр. Радиев. ин-та. АН СССР, 1957, 6, 12—16

Б. А. Никитин — чл.-корр. АН СССР, видный исследователь в области неорганич. химии и радиохимии.

27508. **Альвин Митташ.** Хольдерман (Alwin Mittasch. 1869—1953. Holdermann K.), Chem. Ber., 1957, 90, № 12, XLI—LIV (нем.)

Очерк жизни и деятельности немецкого физико-хи-

мика А. Митташа (1869—1953), известного исследователя в области промышленного катализа. Д. Т.

27509. **Профессор Юлиан Камецкий. Сендзимир, Зембура** (Profesor doktor Julian Kamecki. Sędzimir Jerzy, Zembura Zdzisław), Zesz. nauk. Akad. górn.-hutn., 1957, № 10, 13—24 (польск.)

Очерк жизни и научной деятельности проф. Ю. Камецкого (1909—1955), чл.-корр. Польской АН, директора Ин-та физ. химии и электрохимии Горно-металлургич. академии в Кракове. Приведен список трудов.

27510. **Богдан Шолая. Шушич** (Др. инж. Богдан П. Шолаја (1883—1956). Шушић С. К.), Гласник Хем. друштва, 1957, 22, № 2, 121—123 (сербо-хорв.)

Некролог. Приведен список трудов. См. также РЖХим, 1957, 43596. Д. Т.

27511. **Алексей Михайлович Григоровский.**— Мед. пром-сть СССР, 1957, № 11, 64—65

Некролог проф. А. М. Григоровского (1906—1957) — специалиста и исследователя в области химии лекарственных препаратов (Всес. н.-и. хим.-фарм. ин-т).

27512. **А. И. Жилин. Августиник, Азаров, Барзаковский и др.**, Стекло и керамика, 1957, № 12, 29

Некролог А. И. Жилина (1902—1957), проф. Уральского политехнич. ин-та, исследователя в области технологии силикатов и строительных материалов. Д. Т.

27513. **Джон Лайонел Саймонсен. Рао** (Sir John Lionel Simonsen (1884—1957). Rao P. S.), Indian Forester, 1957, 83, № 11, 688—692 (англ.)

Краткий очерк научной деятельности проф. Дж. Л. Саймонсена (1884—1957), крупного исследователя в области терпенов и эфирных масел. Д. Т.

27514. **О развитии химической технологии в Германии. Памяти профессора Вальтера Фукса. Брёц** (Zur Entwicklung der Chemischen Technologie in Deutschland. Prof. Walter Fuchs zum Gedächtnis. Brötz Walter), Chem.-Ingr.-Techn., 1957, 29, № 12, 765—767 (нем.)

См. также РЖХим, 1958, 20282. Д. Т.

27515. **75-летие Матиаса Пира. Заксе** (Mattias Pier zum 75. Geburtstag. Sachsse Hans), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 8, 857—858 (нем.)

Профессор М. Пир (род. 1882) — исследователь и технич. деятель в области промышленного синтеза аммиака и метанола и в области гидрирования угля.

27516. **65-летие профессора Теодора Бёма.**— (Professor Theodor Boehm zum 65. Geburtstag. H. Th.), Pharmazie, 1957, 12, № 11, 709—710 (нем.)

См. также РЖХим, 1958, 23755. Д. Т.

27517. **Академик Анатолий Георгиевич Бетехтин. Малиновский Ф. М.**, Сов. геология, сб. 58, 1957, 3—7

К 60-летию со дня рождения и 30-летию научной деятельности А. Г. Бетехтина (род. 1897), геолога, минералога и геохимика. Д. Т.

27518. **Академик В. А. Каргин — выдающийся ученый в области физико-химии полимеров и коллоидной химии. Михайлов Н. В., Ребиндер П. А.** Гаофэньцза тунсюнь, 1957, 1, № 3, 170—173 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1957, 50314. Д. Т.

27519. **Нобелевская премия по химии [Александр Тодд]. Димрот** (Der Nobelpreis für Chemie. Dimroth K.), Chem. Labor und Betrieb, 1957, 8, № 12, 485—488 (нем.)

27520. **Французское химическое общество, 1857—1957. Партингтон** (The Chemical Society of France, 1857—1957. Partington J. R.), Nature, 1957, 180, № 4596, 1165 (англ.)

Сообщение о торжественном заседании, посвященном столетию об-ва (Сорбонна, 16 июля 1957 г.) и краткое изложение доклада президента об-ва. См. также РЖХим, 1957, № 21, стр. 396. Д. Т.

27521. **Десять лет сотрудничества с СССР. Собераньский** (Dziesięć lat współpracy z ZSRR. Sobierański W.), Przem. chem., 1957, 13, № 10, 557—558 (польск.)

Обзор научно-технич. сотрудничества в области хим. пром-сти. Д. Т.

27522. **Самодельные коллекции по химии. Варфоломеева Е. К.**, Химия в школе, 1958, № 1, 50—53

27523. **Производственная тематика в задачах по химии. Христенко Л. М.**, В сб.: Политехн. обучение в школе. Ростов-на-Дону, Книгоиздат, 1957, 67—73

Приведено 15 задач. Д. Т.

27524. **Количественное определение кислорода в воздухе. Пятницкий М. П., Ганина С., Гудимова Н.**, Химия в школе, 1958, № 1, 48—50

Подробное описание работы, рекомендуемой для внеклассных занятий. Определение основано на взаимодействии O_2 с металлич. Cu и водным NH_3. Д. Т.

27525. **Прибор для демонстрации некоторых опытов на уроках химии. Овчинников Е. Н.**, Химия в школе, 1958, № 1, 42—43

Описание прибора и методика проведения опыта определения объемных соотношений O_2 и N_2 в воздухе.

27526. **Лабораторная работа по определению количества кислорода в воздухе. Королев Д. П.**, Химия в школе, 1958, № 1, 36—37

Опыт основан на накаливании свежевосстановленной мелкозернистой или порошкообразной меди в замкнутом объеме. Д. Т.

27527. **Демонстрация плотности углекислого газа. Будыхо П. К., Золотова З. Г.**, Химия в школе, 1958, № 1, 53—54

Большой стеклянный сосуд наполняют на 3/4 CO_2 и сбрасывают в него мыльные пузыри, которые, достигнув слоя CO_2, отскакивают от него. Д. Т.

27528. **К методике изучения условий химического равновесия. Полосин В. С., Надиров Н. К.**, Химия в школе, 1958, № 1, 31—36

Описание аппаратуры и порядка проведения опытов, а также методич. указания для р-ций: $2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$; $2NH_3 \rightleftarrows N_2 + 3H_2$; $2NO \rightleftarrows N_2O_4$. Д. Т.

27529. **Аппарат для получения гремучего газа. Митков И.** (Апарат за получаване гърмящ газ. Митков Ив.), Учил. практ., 1957, 9, № 2, 126-127 (болг.)

Описана лабораторная установка для получения взрывчатых газовых смесей (для школьных опытов).

27530. **Ознакомление учащихся с основами современного химического производства. Джелаухов Г. М.**, В сб.: Политехн. обучение в школе. Ростов-на-Дону, Книгоиздат, 1957, 34—40

Описаны устройство и действие лабораторных установок для получения синтетич. HCl (к-ты), для синтеза NH_3, для одновременного получения сульфата, фосфата и нитрата NH_4, для получения HNO_3 окислением NH_3. Д. Т.

27531 К. **Рукописные материалы химиков второй половины XVIII в. в архиве Академии наук СССР. Научное описание. Сост. Раскин Н. М.** (Тр. Архива. АН СССР, вып. 15). М.— Л., 1957, 213 стр., илл., 12 р. 45 к.

Книга содержит: 1) обстоятельный очерк «Документальное наследие химиков второй половины XVIII в. в архиве АН СССР (из истории кафедры химии Петербургской АН)»; 2) описание рукописных материалов М. В. Ломоносова, В. И. Клементьева, И.-Г. Лемана, Э. Г. Лаксмана, И.-Г. Георги, Н. П. Соколова, Т. Е. Ловица; 3) список печатных трудов указанных химиков (кроме Клементьева). Д. Т.

27532 К. **Основные результаты работ Всесоюзного научно-исследовательского института масличных и**

эфиромасличных культур за годы Советской власти. (Бюл. научно-техн. информ. Всес. н.-и. ин-та масличн. и эфиромасличн. культур, № 4). Краснодар, «Сов. Кубань», 1957, 69 стр., илл., беспл.

27533 К. **Физическая и коллоидная химия (Курс лекций для биологов). Буланкин И. Н.** Харьков, Харьковск. ун-т, 1957, 347 стр., илл., 7 р. 60 к.

27534 К. **Химия в задачах. Острый** (Chemie v úlohách. Ostrý Metoděj. Praha, SPN, 1956, 130 s., 2,86 Kčs) (чешск.)

27535 К. **Химия. Учебник для IX класса общеобразовательной школы. Гылыбов, Илиева, Спасов** (Химия. Учебник за 9 кл. на общообраз. уч-ща. Гълъбов Иван, Илиева Мара, Спасов Александър. София, Нар. просв., 1957, 152 стр., ил., 3.80 лв.) (болг.)

27536 К. **Химия. Жирные соединения. Учебник для X класса средней общеобразовательной школы. Ангелова, Иванова, Цокова** (Химия. Мастни съединения. Учебник за 10 кл. на средните общообраз. уч-ща. Ангелова Вяра, Иванова Бойка, Цокова Василка. София, Нар. просв., 1956, 136 стр., ил., 3.40 лв.) (болг.)

27537 К. **Химия. Учебник для XI класса общеобразовательной школы. Близнаков, Таслакова, Симеонова З.** София, Нар. просв., 1957, 154 стр., образ. уч-ща. Близнаков Г., Таслакова Н., Симеонова З. София, Нар. просв., 1957, 154 стр., ил., 3.85 лв.) (болг.)

27538 К. **Органическая химия для промышленной химической школы. Т. 1. Петру, Андрлик** (Organická chémia pre priemyselné chemické školy. 1. diel. Petrů František, Andrlík Karel. Bratislava, SVTL, 1957, 267 s., il., 13,45 Kčs) (словацк.)

См. также: Проблема происхождения жизни 10795Бх. Новый элемент 28163, 28164. Уточненные атомные постоянные 27539. Периодич. классификация элементов 27541. Периодич. система 27540. Классификация: угленосные формации 28288; опасные в-ва 29303; добавки к гипсу 29624; поверхн.-акт. в-ва 30355; природн. газы 30174; изоляц. масла 30196. Номенклатура; хим. (русск. и рум.) 28157; факторы свертыв. крови 11583Бх, 11584Бх. Терминология: нефтепереработ. пром-сть 30143. История: аналитич. химия 28350, 28351; удобрения 29434; парфюмерия 30009; муком. произ-во 30544; хлебопечение 30557; хим. волокна 30991. Институты: неорганич. химия 28575; коррозия 29159; цемент 29628, 29637; фармация 29831; биохимия 29831. Ассоциации: биохимия 10793Бх. Конференции: молек. спектроскопия 27596; кристаллография, кристаллофизика 27668; сжатые жидкости и межмолек. взаимодействие 27805; поверхн. р-ции газов на металлах 27991; термодинамика и электрохим. кинетика 28041; электрохим. методы анализа 28357; коррозия 29145; радиоакт. сточные воды 29269; удаление пром. отходов 29299; углехимия 30074; маслоб. пром-сть 30323; бум. пром-сть 31053; проблема белка 10792Бх. Учебная лит-ра: электрохимия 28084; коллоидн. химия 28156; минералогия и кристаллогр. 28347, 28348; аналитич. химия 28376—28378; 28526; неорганич. химия 28377; органич. химия 28526; проц. и аппар. хим. технол. 29077, 29078; техника безоп. 29349, 29354; репродукц. фотография 30047; сах. произ-во 30428; консервн. произ-во 30526; произ-во регенерата 30966. Документация: крахмал 30421. Стандартизация: пластмассы 30755. Примен. счетно-реш. устройств 27539.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

27539. **Анализ взаимной согласованности данных 1952 г. по атомным постоянным и новые уточненные данные 1955 г. Коэн, Дю-Монд, Лейтон, Роллетт** (Analysis of variance of the 1952, data on the atomic constants and a new adjustment, 1955. Cohen E. Richard, DuMond Jesse W. M., Layton Thomas W., Rollett John S.), Revs Mod. Phys., 1955, 27, № 4, Part I., 363—380 (англ.)

Данные 1952 г. по численным значениям атомных постоянных исследованы с помощью электронной счетной машины для выяснения того, содержат ли они систематич. ошибки. При расчете скорость света предполагалась точно известной. Остальные 11 ур-ний с 4 неизвестными были подвергнуты детальному исследованию. Из этой системы были выбраны 219 подсистем, для каждой из которых определялась величина χ^2 — степень несовместности системы. В результате настоящей работы получены следующие уточненные значения атомных и вспомогательных констант: скорость света $c = 299\,793{,}0 \pm 0{,}3$ *км сек*$^{-1}$, число Авогадро $N = (6{,}02486 \pm 0{,}00016) \cdot 10^{23}$ *г*$^{-1}$ *моль*$^{-1}$; заряд электрона $e = (4{,}80286 \pm 0{,}00009) \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед.; постоянная тонкой структуры $\alpha = (7{,}29729 \pm 0{,}00003) \cdot 10^{-3}$; множитель для перевода *x*-единиц Зигбана в миллиангстремы $\lambda_g / \lambda_S = 1{,}002039 \pm 0{,}000014$; постоянная Ридберга для бесконечной массы $R_\infty = 109\,737{,}309 \pm 0{,}012$ *см*$^{-1}$; постоянные Ридберга для легких ядер $R_H = 109\,677{,}576 \pm 0{,}012$, $R_D = 109\,707{,}419 \pm 0{,}012$, $R_{He^3} = 109\,717{,}345 \pm 0{,}012$, $R_{He^4} = 109\,722{,}267 \pm 0{,}012$; масса нейтрона (физ. шкала) $n = 1{,}008982 \pm 0{,}000003$; масса атома водорода (физ. шкала) $H = 1{,}008142 \pm 0{,}000003$; отношение массы атома водорода к массе протона $H / M_p = 1{,}00054461$; масса протона (физ. шкала) $M_p = 1{,}007593 \pm 0{,}000003$; масса атома дейтерия (физ. шкала) $D = 2{,}014735 \pm 0{,}000006$, отношение массы атома дейтерия к массе дейтрона $D / M_d = 1{,}00027244$; отношение магнитных моментов электрона и протона $[M_p/(Mm\mu')][1 + \alpha/2\pi - 2{,}973\alpha^2/\pi^2] = 658{,}2288 \pm 0{,}0004$; поправочный множитель для аномального магнитного момента электрона $\mu_e / \mu_0 = 1{,}0011453$; газовая постоянная на моль (физ. шкала) $R_0 = (8{,}31696 \pm 0{,}00034) \cdot 10^7$ *эрг моль*$^{-1}$ *град*$^{-1}$; стандартный объем идеального газа (физ. шкала) $V_0 = 22\,420{,}7 \pm 0{,}6$ *см*^{3} *атм* · *моль*$^{-1}$. Приведены также значения ряда других производных величин.

В. Алексанян

27540. **Об изображении периодической системы элементов. Васильев А. М.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2902—2907

27541. **О современной периодической классификации элементов. Ионеску** (Asupra clasificării periodice moderne a elementelor. Ionescu Mirsea V.), Studii şi cercetări chim. Acad. RPR Fil. Cluj, 1956, 7, № 1-4, 7—21 (рум.; рез. русск., франц.)

27542 К. **Возбужденные состояния в химии и биологии. Рид** (Excited states in chemistry and biology. Reid C. London. Butterworths Scient. Publs, 1957, ix, 215 pp., ill., 45 sh.) (англ.)

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СУБАТОМНОГО СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Редактор *Г. А. Соколик*

27543. **О возбужденных уровнях Dy^{161}. Верн ь** (Sur les niveaux excités du ^{161}Dy. Vergnes Michel), J. phys. et radium, 1957, **18**, № 10, 579—584, 608 (франц.; рез. англ.)

Изучены возбужденные уровни Dy^{161}, появляющиеся вследствие β-распада Tb^{161}. Найдены три γ-кванта с E 25,5—49 и 74,5 *кэв*. Найдены возбужденные уровни Dy^{161} с E 25,5 и 74,5 *кэв* с $T_{1/2}$, равными $(2,7 \pm \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$ и $(2,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-9}$ сек. соответственно. γ-Излучение с E 25,5 и 74,5 *кэв* является электрич. дипольным с возможной примесью магнитного квадрупольного. Резюме автора

27544. **К вопросу о схеме распада AcX (Ra^{223}). Пауль, Варганек** (Zum Zerfallsschema des AcX (Ra^{223}). Paul H., Warhanek H.), Helv. phys. acta, 1957, **30**, № 4, 272—274 (нем.)

α-Спектр AcX (Ra^{223}) изучался в совпадении с γ-излучением продукта распада AcX — изотопа Em^{219}. Найдено, что γ-переход $E = 268$ *кэв* следует за интенсивной (24%) α-линией с $E = 5,60 \pm 0,02$ *Мэв*. Наиболее слабая α-линия ($\ll 1\%$) AcX ведет к основному состоянию Em^{219}. Приведена схема распада Ra^{223}. Г. Соколик

27545. **Кулоновское возбуждение Eu^{151} и Eu^{153}. Класс, Мейер-Беркхоут** (The coulomb excitation of Eu^{151} and Eu^{153}. Class C. M., Meyer-Berkhout U.), Nucl. Phys., 1957, **3**, № 5, 656—669 (англ.)

Исследовалось кулоновское возбуждение низших возбужденных состояний Eu^{151} и Eu^{153} под действием протонов и α-частиц с E от 2 до 4 *Мэв*, ускоренных на генераторе Ван-де-Граафа. Использовались тонкие мишени из обогащенных изотопов Eu^{151} и Eu^{153}. Измерения с Eu^{153} подтвердили существование ротационных состояний 83 и 190 *кэв*. Переходы, наблюдаемые в Eu^{151}, находятся в согласии с существованием состояний с E 20, 193 и 304 *кэв*. Уровень с E 20 *кэв* наблюдался также при β-распаде Sm^{151}. Найден $M1$ переход с уровня с E 304 *кэв* на основной. Б. Юрьев

27546. **Существование второго максимума в сечении реакции (γ, *n*) на ядрах Cr, As, J, Ta. Ферреро, Мальвано, Трибуно** (Evidence of a second maximum in the cross section for fast photoneutron emission in Cr, As, J, Ta. Ferrero F., Malvano R., Tribuno C.), Nuovo cimento, 1957, **6**, № 2, 385—386 (англ.)

С целью изучения возбужденных уровней элементов измерялись кривые возбуждения для 25 элементов в области с Z от 13 до 82. Измерения проводились на бетатроне, дающем γ-лучи с E до 30 *Мэв*. Анализ кривых выхода для элементов Cr, As, J, Ta методом последовательных приближений позволил обнаружить 2 раздельных максимума в сечении р-ции (γ, *n*). Показано, что As, J, Ta изотопически чисты; в Cr, Cr^{52} составляет 83,7%. Это дает возможность предположить, что 2-й резонанс имеется и у других элементов, где он замаскирован присутствием изотопов. В случае Ta измерен выход р-ции (γ, *n*) и найден 2-й максимум. С. Балдин

27547. **Общие проблемы управляемой термоядерной реакции. Теллер Э.**, Успехи физ. наук, 1957, **61**, № 3, 331—340

27548. **Степень торможения α-частиц в воде и водяном паре. Эллис, Росси, Файлла** (Stopping power of water and water vapor for α-particles. Ellis R. Hobart, Jr, Rossi H. H., Failla G.), Radiation Res., 1954, **1**, № 1-6, 493 (англ.)

27549. **Замечания к вопросу о слабо-энергетическом γ-излучении на больших глубинах. Менсевич, Юркевич, Массальский** (Some notes on low-energy gamma-radiation at great depths. Mięsowicz M., Jurkiewicz L., Massalski J. M.), Bull. Acad. polon. sci., 1955, Cl 3, **3**, № 7, 373—376 (англ.)

27550. **Наблюдение антипротонов. Чемберлен О., Сегрэ Э., Виганд К., Ипсилантис Т.**, Успехи физ. наук, 1956, 58, № 4, 685—692

См. также: раздел Изотопы

АТОМ

Редактор *Н. М. Яшин*

27551. **Применение к водородным волновым функциям критерия δ^2. Прёйсс, Трафц** (δ^2 test for atomic wave functions, applied on H. Preuss H., Trefftz E.), Phys. Rev., 1957, **107**, № 5, 1282 (англ.)

Вычислена вариационным методом волновая функция основного состояния водорода по минимумам энергии, $\delta^2 = \int[(H - E)\psi]^2 d\tau$ и $q^2 = \int(\psi - \psi_1)^2 d\tau$, где ψ_1 — точная функция. Пробная функция бралась в форме $\exp(-\alpha r^2)$. Критерий δ^2 дает наилучший результат для $\psi(0)$, но, по-видимому, хуже в остальных отношениях. Л. Вайнштейн

27552. **Энергия взаимодействия атомов при малых расстояниях между ядрами. Фирсов О. Б.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1957, **32**, № 6, 1464—1469 (рез. англ.)

Рассматривается энергия взаимодействия системы атомов, когда расстояние между ядрами меньше размеров боровской орбиты. В этом случае основной вклад в энергию вносится взаимодействием внутренних частей электронных оболочек. Гамильтониан H электронных оболочек является лишь функцией электронной плотности ρ и при $\rho = \rho_0$, где ρ_0 — решение самосогласованного ур-ния Томаса —Ферми, $H(\rho)$ достигает минимума— энергии системы — H_0, а при $\rho \neq \rho_0$ $H(\rho) > H_0$. Верхняя оценка энергии электронной оболочки может быть получена прямым вариационным путем минимизации гамильтониана. Для нижней оценки энергии системы H_0 в рассмотрение вводится функционал $H_1(f)$: $H_1(f) = -1/4\pi \int [(\nabla f)^2/2 + 8\pi/5\lambda^{3/2}(\Sigma iZ_i/r_i - f)^{5/2}]\,dv$, где $\lambda = (3\pi^2)^{2/3}\hbar^2/2me^2$; Z_i — заряд i-го ядра. Показывается, что при $f = f_0$ $H_1(f_0)$ достигает максимума. Причем f_0 должно удовлетворять ур-ниям: $\nabla^2 f_0 + 4\pi\lambda^{-3/2}(\Sigma iZ_i/r_i - f_0)^{3/2} = 0$, $f_0 = \Sigma iZ_i/r_i - \lambda\rho_0^{2/3}$. Кроме того, при значении $f = f_0$ H_1 совпадает с точным значением энергии электронных оболочек H_0, и если $f \neq f_0$, то $H_1(f) < H_0$. Это позволяет путем прямого варьирования функционала $H_1(f)$ получать нижнюю оценку для энергии системы атомов. Отмечается, что физ. смысл функции f зависит от способа сопоставления f с плотностью ρ. В качестве примера оценивается возможная ошибка для энергии H_0 в случае задачи столкновения двух атомов. Д. Гречухин

27553. **Расчеты атома лития по методу открытой конфигурации. Бригман, Матсен** (Open configuration calculations for lithium. Brigman George H., Matsen F. A.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 3, 829—830 (англ.)

Приводятся результаты нескольких расчетов основного электронного состояния атома Li по методу открытой конфигурации. Наилучший результат полу-

чен с волновой функцией (1)

$$\psi = 0{,}5261\left[\begin{pmatrix}1s & 1s' & 2s\\ \alpha & \beta & \alpha\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}1s & 1s' & 2s\\ \beta & \alpha & \alpha\end{pmatrix}\right] -$$

$$-\,0{,}0067\left[\begin{pmatrix}1s & 1s' & 2s\\ \beta & \alpha & \alpha\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}1s & 1s' & 2s\\ \alpha & \alpha & \beta\end{pmatrix}\right] \qquad (1)$$

Орбиты $1s$, $1s'$ и $2s$ имеют вид водородоподобных функций со следующими значениями орбитальных экспонент: 3,300; 2,065 и 0,642. Вычисленное значение полной энергии атома лития равно $-14{,}8873 R_\infty hc$. Эксперим. значение $-14{,}9563\ R_\infty hc$. Т. Ребане

27554. **Свойства атома гелия. Далгарно, Линн** (Properties of the helium atom. Dalgarno A., Lynn N.), Proc. Phys. Soc., 1957, **A70**, № 11, 802—808 (англ.)

Пересмотрены имеющиеся в литературе теоретич. значения сил осцилляторов f_n дипольных переходов из основного состояния атома гелия (на основе требования, чтобы исправленные значения f_n удовлетворяли четырем различным правилам сумм). С помощью исправленных теоретич. значений f_n рассчитаны следующие характеристики гелия: показатель преломления, магнитное вращение плоскости поляризации, диамагнитная восприимчивость, лэмбовский сдвиг уровней, средняя потеря энергии быстрым протоном при столкновении, константа ван-дер-ваальсового взаимодействия двух атомов гелия. Все вычисленные значения хорошо согласуются с имеющимися опытными данными. Т. Ребане

27555. **Теория сверхтонкой структуры. Шварц** (Theory of hyperfine structure. Schwartz Charles), Phys. Rev., 1957, **105**, № 1, 173—183 (англ.)

Вычисляются одноэлектронные интегралы, входящие в выражение сверхтонкой структуры (СТС) атомов, по решениям ур-ния Дирака с однопараметрич. потенциалом Тица $V(r) = (e/a_0)\,\Phi(x)$, где $\Phi(x) = x^{-1}\,[1 + (Z-1)/(1+\beta x)^2]$ — экранирующее поле, β — вариационный параметр, определяющий по правильным значениям энергии $(0{,}5 < \beta < 3)$. Расчеты выполнены с относительной точностью 10^{-5} в интервале $10^{-4} \leqslant x \leqslant 12$ для следующих p-конфигураций: B $2p$, Al $3p$, Ga $4p$, In $5p$, Te $6p$, Cl $3p^5$, Br $4p^5$, J $5p^5$. Более точные значения релятивистских поправок Казимира (F, R и т. д.) найдены из разложений отношений интегралов по степеням αZ. Экранирование оказывается наиболее существенным для легких атомов, хотя им нельзя пренебрегать и для самых тяжелых элементов. Особенно сильное расхождение с результатами Казимира (Casimir. On the interaction between atomic nuclei and electrons. Haarlem, 1936) дают поправки к октупольным интегралам. Значения Z_i, полученные автором, больше казимировских. Отношения интегралов слабо зависят от параметра β, а сами интегралы — сильно. Вычислена обменная поправка (взаимодействие Брейта) с точностью до 20%. Она обусловлена в основном взаимодействием валентных p-электронов с K-оболочкой (L-оболочка дает малый вклад). Поляризационные эффекты найдены сравнением результатов расчетов с эксперим. данными. Сильное расхождение с результатами Штернхеймера (Sternheimer R., Phys. Rev., 1952, **86**, 316) автор объясняет математич. неточностями метода Штернхеймера. Автор предлагает модифицированную ф-лу для определения квадрупольного момента по параметрам состояний $p^x\ (x = \pm 1)^2 P_{3/2}$: $Q = \pm b\mu F_{3/2}\cdot 0{,}269/a_{3/2} ICR\,(1-\beta_{3/2})$ *барн*, где a и b — магнитная и квадрупольная постоянные СТС, μ и I — магнитный момент и спин ядра, F/R — релятивистские поправки (рассчитанные в работе), β — вклад s-электронов в СТС, C — штернхеймеровская поляризационная поправка. Эта ф-ла, как указывает автор, согласуется со всеми эксперим. данными. Аналогично для октупольного момента $\Omega = 1{,}96\cdot 10^8 c\mu F_{3/2}/a_{3/2} ITZ^2 \times (1-\beta_{3/2})$ (в единицах $(e\hbar/2Mc)\cdot 10^{-24}$ *см*^{2}), где c — константа октупольного взаимодействия, T/F — релятивистская поправка. В заключение рассматриваются эффекты, обусловливающие аномалию в СТС. А. Зимин

27556. **Сечение возбуждения гелия вблизи порога. Баранджер, Джерджуой** (Helium excitation cross sections near threshold. Baranger Elizabeth, Gerjuoy Edward), Phys. Rev., 1957, **106**, № 6, 1182—1185 (англ.)

Возбуждение метастабильного уровня $2\ ^3S_1$ He электронами авторы интерпретируют как переход через компаунд-состояние $^2S_{1/2}$ отрицательного иона He. Применение теории Вигнера дает следующее выражение для сечения возбуждения $\sigma = C\,(E - E_1)^{1/2}\,[(E - E_a)^2 + (2m/\hbar^2)\,\gamma_1^4\,(E - E_1)]$, где $E_1 = 19{,}79$ *эв*, $E_a = 20{,}43$ *эв*, $\gamma_1^2 = 1{,}4\cdot 10^{-8}$ *см эв*. E_a согласуется с величиной энергии компаунд-ядра, E_1 — с пороговой энергией, величина γ_1 дает правильную величину времени жизни компаунд-состояния ($2{,}5\cdot 10^{-15}$ сек.). Приведенное выражение дает значительно лучшее согласие с экспериментом, чем 4-параметрич. ф-ла (разложение по E). А. Зимин

27557. **Теоретическое определение электронной поляризуемости лития и скандия. Фишер-Яльмаш, Сундбум** (Theoretical determination of the electronic polarizability of lithium and scandium. Fischer-Hjalmars Inga, Sundbom Marianne), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 6, 1068—1069 (англ.)

Методом, сходным с описанным ранее (РЖХим, 1955, 24378), найдены электронные поляризуемости α для Li ($1s^2 2s$) и Sc($3d4s^2$), которые соответственно равны $20\cdot 10^{-24}$ и $90\cdot 10^{-24}$ *см*^{3}. С целью проверки правильности программирования машины тем же методом вычислена α Ca^{2+}; получено $\alpha = 0{,}83\cdot 10^{-24}$ *см*^{3} (у Штернхеймера $\alpha = 0{,}73\cdot 10^{-24}$ *см*^{3}). Вклад внутренних оболочек в α, как показано, незначителен. А. Алмазов

27558. **Естественный контур уровней энергии. Степанов Б. И., Апанасевич П. А.**, Докл. АН СССР, 1957, **115**, № 3, 488—490

В первом приближении рассчитана вероятность возбужденного состояния атома в нулевом электромагнитном поле в зависимости от полной энергии системы. При решении системы ур-ний используется слабая зависимость матричных элементов взаимодействия и плотности уровней поля от энергии. Полученная ф-ла для плотности вероятности возбужденного состояния подобна при соответствующей нормировке выражению для контура спектральной линии. Ф-ла для плотности вероятности возбужденного состояния на этом основании трактуется как контур энергетич. уровня атома, обусловленный взаимодействием атома с нулевым электромагнитным полем. Е. Никитин

27559. **Исследование однократных столкновений атомов He, Ne и Ar с энергией до 100 *кэв* при рассеянии на большие углы. Фалс, Джонс, Зимба, Эверхарт** (Measurements of large-angle single collisions between helium, neon and argon atoms at energies to 100 kev. Fuls E. N., Jones P. R., Ziemba F. P., Everhart E.), Phys. Rev., 1957, **107**, № 3, 704—710 (англ.)

Изучалось рассеяние ионов He^+, Ne^+ и Ar^+ с энергией 25, 50 и 100 *кэв* при однократных столкновениях с атомами Ne и Ar. Исследованы пары He^+ — He, He^+ — Ne, He^+ — Ar, Ne^+ — Ne, Ne^+ — Ar и Ar^+ — Ar. Для He^+ — He, He^+ — Ne и He^+ — Ar имеет место зависимость зарядного состава рассеянного пучка

от энергии ионов и рода атома мишени, но не наблюдается зависимости от θ (угла рассеяния). Для остальных пар зарядный состав сильно зависит не только от энергии и рода атома, но и от . Как правило, с увеличением θ растет относительное содержание частиц с более высокой степенью ионизации. Данные измерения дифференциальных сечений рассеяния приведены в виде кривых $\sigma = f(\theta)$. Эксперим. результаты сравнивались с данными расчета, произведенными в предположении, что потенциальная энергия взаимодействия сталкивающихся частиц выражается ф-лой: $V(r) = (z_1, z_2 e^2/)\exp(-a/r)$. Экспоненциальный множитель учитывает экранирующее действие электронных оболочек на ядерное взаимодействие. Радиус экранирования вычислялся по ф-ле: $a = a_0/(z_1^{2/3} + z_2^{2/3})^{1/2}$, где a_0 — радиус первой боровской орбиты. Для пары He+ — He экранирующий эффект очень мал и поэтому σ рассчитывалось по ф-ле Резерфорда. В этом случае наблюдается прекрасное совпадение эксперим. и расчетных данных. Для остальных пар хорошее совпадение эксперим. и расчетных данных имеется только для меньших θ. Для больших θ эксперим. кривые идут систематически ниже расчетных. Я. Фогель

27560. **Изменения в эмиссионном спектре Rb вследствие атомного взаимодействия. Ефименко, Кертис** (Modifications of the Rb emission spectrum due to atomic interactions. Jefimenko Oleg, Curtis Waldo), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 4, 953—956 (англ.)

Исследован эмиссионный спектр Rb в газовых смесях Rb-He, Rb-Ne, Rb-Ar, Rb-Kr и Rb-Xe. В качестве источника света использовалась разрядная трубка Гейслера. Давление паров Rb менялось в пределах 10^{-3} — 1 *мм* рт. ст., а инертных газов в диапазоне 250—700 *мм* рт. ст. Наблюдены «красные» полосы, связанные с линиями главной, резкой и диффузной серий. «Красные» полосы около линий резкой серии очень узки и интенсивны, полосы около диффузных атомных линий менее интенсивны, однако шире и размыты. Расстояние между максимумом полосы и соответствующей линией Rb изменяется в зависимости от вида инерного газа, сериальной принадлежности атомной линии и от линии к линии в серии. Внутри каждой серии полосы появляются только вблизи тех атомных линий, которые оканчиваются на самых низких уровнях. «Фиолетовые» эмиссионные полосы найдены только для главной серии дублетов Rb. Закономерности в появлении этих полос такие же, как и для полос, найденных в поглощении (РЖХим, 1957, 18112). Обширный континуум наблюден со стороны длинных волн от резонансных линий и второго дублета главной серии. Н. Яшин

27561. **Относительные числа *f*-спектральных линий скандия. Островский Ю. И., Пенкин Н. П.,** Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 4, 391—393

Методом крюков Рождественского с помощью высокотемпературной печи Кинга измерены относительные значения чисел *f* для 33 спектральных линий с нижними уровнями $a\,^2D$, $a\,^4F$ и $a\,^2F$. Приводится таблица линий с измеренными числами *f*. Ю. Донцов

27562. **^6P-состояние иона Gd^{3+}. Кук, Дике** (^6P state of the Gd+++ ion. Cook S. P., Dieke G. H.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1213 (англ.)

Изучался с целью идентификации уровней ^6P-состояния иона Gd^{3+} спектр поглощения кристаллов $GdAc_3 \cdot 4H_2O$ и $Gd_2(SO_4) \cdot 8H_2O$ и его зеемановская структура. Н. Яшин

27563. **К вопросу об измерении концентрации атомов Na в столбе дугового разряда. Колесников В. Н., Похилько Л. Г.,** Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 6, 689—694

Разбирается предложенный Н. А. Прилежаевой (Тр. СФТИ, 1949, 28, 83) метод определения конц-ии атомов легкоионизируемых примесей в изотермич. плазме. Обсуждаются ошибки в работах ряда авторов, которые применяют этот метод. Показано, что измерение т-ры и вероятностей переходов в разобранных работах сделано с такой ошибкой, что для конц-ии можно получить только порядок величины. Рассмотрены условия применения метода Прилежаевой. Ю. Донцов

27564. **Исследование спектров испускания и поглощения урана. Пенкин Н. П., Фриш С. Э.,** Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 5, 473—479

Исследованы спектры испускания и поглощения урана в вакуумной высокотемпературной печи Кинга при т-ре 2800—3000° К. Плотность паров, достаточную для получения спектров поглощения, удалось получить только в печи с танталовой трубкой. Всего обнаружено 167 линий испускания и 47 линий поглощения. Не обнаружено линий испускания в области < 2900 А. Все линии поглощения укладываются в схему Кисса. На основании полученных данных делается вывод о правильности прежней классификации спектра урана, а также, что уровень $^5L^\circ_6$ расположен наиболее глубоко. Приводится таблица исследованных линий испускания и поглощения. Ю. Донцов

27565. **Рентгеновский *K*-спектр испускания Tc. Рогоса, Пид** (Tc *K* X-ray spectrum. Rogosa George L., Peed William F.), Phys. Rev., 1955, 100, № 6, 1763 (англ.)

K-спектр Tc в соединении $KTc^{99}O_4$ исследовался на флуоресцентном спектрометре с кристаллом слюды (плоскости $(3\bar{3}1)$), изогнутым по радиусу 145 *мм*. Источником первичного излучения служила трубка с W-анодом, работавшая при напряжении 48 *кв* и силе тока 20 *ма*. Результаты измерения длин волн линий *K*-серии Tc (в X): $K\alpha_1$ 673,57, $K\alpha_2$ 677,90, $K\beta_{1,3}$ 600,20, $K\beta_{2,4}$ 588,99. Р. Баринский

27566. **Изотопическое смещение в резонансных линиях Mg I. Келли** (Isotope shift in the resonance lines of Mg I. Kelly F. M.), Canad. J. Phys., 1957, 35, № 10, 1220—1222 (англ.)

Измерено изотопич. смещение на линиях Mg I 2852 и 4571 А. Линия 2852 А изучалась с помощью источника с атомным пучком. Для этой линии изотопич. смещение между изотопами Mg^{24} и Mg^{25} равно $0{,}0229 \pm 0{,}0002$ *см*$^{-1}$, а между Mg^{24} и Mg^{26} — $0{,}0461 \pm 0{,}0009$ *см*$^{-1}$. Интеркомбинационная линия 4571 А изучалась в источнике света с полым катодом из магния, охлаждаемым жидким азотом. Изотопич. смещение в этом случае между Mg^{24} и Mg^{26} равно $0{,}0828 \pm 0{,}0007$ *см*$^{-1}$. Произведено вычисление величин специфич. массового смещения для обеих линий, которые, как оказалось, значительно отличаются от эксперим. значений. Н. Яшин

27567. **Изотопическое смещение в спектре индия I. Джэксон** (Isotope shift in the spectrum of indium I. Jackson D. A.), Phys. Rev., 1957, 105, № 6, 1925 (англ.)

На основе измерений, проделанных ранее (РЖХим, 1956, 70882) автором, произведено вычисление изотопич. смещения на пяти линиях в спектре In I между In^{113} и естественным In (для линии 4101 А между изотопами In^{113} и In^{115}). Предварительно вновь произведен анализ образца In для определения содержания в нем In^{113}. Для смещений получены величины (в *см*$^{-1}$): 4511 А ($8{,}7 \cdot 10^{-3}$); 4101 А ($8{,}9 \cdot 10^{-3}$); 3256 А ($7{,}5 \cdot 10^{-3}$); 3039 А ($7{,}5 \cdot 10^{-3}$); 2710 А ($7{,}0 \cdot 10^{-3}$), с вероятной ошибкой для изотопич. смещения $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ *см*$^{-1}$ для линий в видимой области спектра и $1 \cdot 10^{-3}$ *см*$^{-1}$ для УФ-линий. Н. Яшин

27568. **Изотопическое смещение в спектре церия.** Коростылева Л. А., Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 5, 536—544

Исследовано изотопич. смещение в спектре церия. Смещение между изотопами Ce (140—142) измерено на 102 линиях. Во всех случаях оно оказалось отрицательным. Результаты измерений использованы для расширения классификации спектра Ce. На четырех линиях графич. методом по полуширине контура измерено смещение между изотопами (136—138—140). Величина «скачка» при добавлении к магич. числу 82 пары нейтронов, т. е. отношение $\Delta\nu$ (138—140): $\Delta\nu$ (140—142) равна 0,26. В статье приводится таблица линий с измеренным изотопич. смещением и приведены контуры линий в зависимости от величины изотопич. смещения. Ю. Донцов

27569. **Отношение ядерных квадрупольных моментов Re^{185} и Re^{187}.** Сигел, Барнс (Nuclear quadrupole moment ratio of Re^{185} and Re^{187}. Segel S. L., Barnes R. G.), Phys. Rev., 1957, 107, № 2, 638 (англ.)

Наблюдался спектр ядерного квадрупольного резонанса изотопов Re^{185} и Re^{187} в $Re_2(CO)_{10}$ при комнатной т-ре. Для каждого изотопа наблюдались два резонанса, соответствующие переходам $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ и $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ для спина $I = 5/2$. Так как оба изотопа имеют одинаковый спин, то отношение ядерных квадрупольных моментов определялось непосредственно из отношения частот, соответствующих одинаковым переходам. Получено следующее среднее значение отношения квадрупольных моментов $Q(Re^{185})/Q(Re^{187}) = 1{,}056 \pm 0{,}005$. Этот результат согласуется с данными, полученными из оптич. измерений сверхтонкой структуры. А. Ахматов

27570. **Сверхтонкая структура парамагнитного резонанса Np^{239}.** Эйбрахам, Джефрис, Кедзи, Уолман (Paramagnetic resonance hyperfine structure of Np^{239}. Abraham M., Jeffries C. D., Kedzie R. W., Wallmann J. C.), Phys. Rev., 1957, 106, № 6, 1357—1358 (англ.)

Авторы методом микроволнового парамагнитного поглощения предприняли попытку определить ядерный спин Np^{239}. Исследовался монокристалл $UO_2Rb(NO_3)_3$, в который в виде ионов NpO_2^{+2} были включены Np^{239} в кол-ве 4 μг ($\sim$1 *кюри*) и 3 μг Np^{237}. Резонансный спектр при 4,3° K показал 2 линии ($g_{\parallel} \cong 3{,}4$), которые приписаны изотопу Np^{239}. На этом основании сделано заключение, что спин $I(Np^{239}) = 1/2$. Линии Np^{237} не были наблюдены. Эксперимент не исключает возможности существования изомерного состояния Np^{239} со спином $I = 5/2$. Определена постоянная сверхтонкого расщепления $A(Np^{239}) = 0{,}0503 \pm 0{,}0005$ *см*$^{-1}$. Используя величину $A(Np^{237})$, определенную ранее (РЖХим, 1955, 45206), получено отношение ядерных g-факторов $g(Np^{237})/g(Np^{239}) = A(Np^{237})/A(Np^{239}) = 3{,}287 \pm 0{,}04$. Пренебрегая аномалией в сверхтонкой структуре, авторы дают величину отношения магнитных моментов ядер $|\mu(Np^{237})|/|\mu(Np^{239})| = 16{,}45 \pm 0{,}17$. Поскольку $|\mu(Np^{237})| = 6 \pm 2{,}5$ (РЖХим, 1955, 45206), то $|\mu(Np^{239})| \cong 0{,}3\ \mu$ (яд.) Н. Яшин

См. также: Периодич. системы 27540, 27541. Атомные постоянные 27539

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Редакторы *Д. А. Бочвар, А. А. Мальцев*

27571. **Неупругие столкновения молекул с максвелловской энергией взаимодействия.** Уайдом (Inelastic molecular collisions with a Maxwellian interaction energy. Widom B.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 4, 940—952 (англ.)

Решено ур-ние Шредингера для относительного движения двух молекул, взаимодействующих по закону $V(R) = A/R^4$, $A > 0$. Радиальные волновые функции $\psi_\varepsilon(R)$ выражаются через функции Матье комплексного аргумента, линейного относительно $\ln R$. При малых волновых числах к $\psi_\varepsilon(R) \approx k^{2l+1}$, при больших k $\psi_\varepsilon(R) \approx \exp(k\sqrt{2\mu A}/n)^{1/2}$. Методом искаженных волн вычислена вероятность P колебательного возбуждения вблизи порога, причем молекулы моделировались изотропно вибрирующими сферами, а энергия возмущения выбиралась в виде const / R^5. Величина P экспоненциально зависит от $-(\Delta\varepsilon)^{1/4}$ ($\Delta\varepsilon$ — энергия перехода) и пропорциональна быстро осциллирующему в зависимости от $\Delta\varepsilon$ множителю. Вычисленное после усреднения P по тепловому распределению сталкивающихся молекул время релаксации J зависит экспоненциально от $-T^{1/3}$, что следует сравнить с экспоненциальной зависимостью от $T^{-1/3}$ в ф-ле Ландау-Теллера для экспоненциального потенциала. При сравнении с опытными данными найдено, что в некоторых случаях (O_2) $\ln J$ линейно зависит от $T^{1/3}$, в других же случаях нельзя различить зависимость от $-T^{1/3}$ и $T^{-1/3}$. Вычисленный из зависимости $\ln J$ от T радиус действия репульсивных сил для различных молекул заключен в интервале 0,2—1A. Е. Никитин

27572. **О вариационной задаче, связанной с методом Томаса — Ферми.** Танабэ (On the variational problem connected with the Thomas Fermi method. Tanabe Yukito), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 8, 974 (англ.)

Сформулирован вариационный принцип для ур-ния Томаса — Ферми в задаче многих центров, с помощью которого получены неравенства, позволяющие для любого приближенного решения ур-ния Томаса — Ферми оценить нижнюю и верхнюю границы полной энергии системы, а также верхнюю границу средней квадратичной ошибки приближенного выражения потенциала. Т. Ребане

27573. **Представление функции Ферми η_0 в виде степенного ряда.** Кобаяси (Series expansion of the Fermi part of the TF function. Kobayashi Shigehiro), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 8, 980 (англ.)

Функция Ферми $\eta_0(x)$, входящая в функцию Томаса — Ферми для свободного положительного иона $\varphi(x)$: $\varphi(x) = \varphi_0(x) + k\eta_0(x)$ ($\varphi_0(x)$ — обычная функция Томаса — Ферми), разложена в степенной ряд в окрестности точки x-0. Приведены первые 15 членов ряда (до члена с $x^{19/2}$ включительно). Т. Ребане

27574. **Применение метода ЛКАО МО к отрицательным ионам углеводородов.** Балк, Брёйн, Хойтинк (A one-electron L. C. A. O. M. O. treatment of hydrocarbon negative ions. Balk P., Bruijn S. de, Hoijtink G. J.), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 9-10, 860—868 (англ.)

Метод ЛКАО МО применяется к моноотрицательным ионам некоторых альтернантных углеводородов. Предполагается, что поле, в котором движется дополнительный электрон иона, образуется из электростатич. полей, даваемых $2n$-нейтр. углеродными атомами, которые остаются после удаления рассматриваемого электрона; МО строятся из $2p$ АО атомов C; длины связей считаются равными. Авторы исходят из результатов расчетов Хюккеля для основных состояний рассматриваемых углеводородных молекул. Учитываются взаимодействия между мета-положениями как возмущение энергии электрона в данной π-орбите и перекрывания АО для орто- и мета-положений. Приводятся значения

для резонансного параметра β_0', вычисленные для соседних АО рассматриваемых альтернантных углеводородов. Используя связь между полярографич. потенциалом полуволны и энергией добавочного электрона в углеводородном ионе $\varepsilon_{1/2} = a\beta_0' + C$, авторы вычисляют значени параметра a при $C = 0$. И. Станкевич

27575. **Одноцентровая волновая функция метода молекулярных орбит для метана. Кондэ, Сэкияма, Нагасима** (One-center molecular orbital wave function for methane. Koide Shoichiro, Sekiyama Hisao, Nagashima Toshio), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 9, 1016—1021 (англ.)

Строятся аналитич. МО для основной конфигурации молекулы метана: $(1a_1)^2(2a_1)^2(2t_{2x})^2(2t_{2y})^2(2t_{2z})^2$. (орбиты a и t относятся к неприводимым представлениям A_1 и T_2 группы тетраэдра). МО $1a_1$ предполагается сферически симметричный; в выражениях остальных МО учитываются высшие сферич. гармоники (до $l = 3$ включительно). Полная волновая функция содержит 7 независимых вариационных параметров: 3 эффективных заряда α, β и γ (РЖХим, 1954, 17712) и 4 независимых весовых коэф., определяющих вклад высших сферич. гармоник. Значение параметра α заимствуется у Бернала: $\alpha = 5{,}52$. Минимум полной энергии молекулы метана (—39,64 ат. ед.) реализуется при $\beta = 1{,}73$ и $\gamma = 1{,}3$ и при следующих значениях весовых коэф.: $C_2 = 0{,}9851$; $C_3 = 0{,}172$; $C_4 = 0{,}9718$; $C_5 = 0{,}227$ и $C_6 = -0{,}064$ (последние подчинены условиям нормировки: $C_2^2 + C_3^2 = C_4^2 + C_5^2 + C_6^2 = 1$). В приближении Бернала, не учитывающем высших сферич. гармоник (т. е., при $C_2 = C_4 = 1$ и $C_3 = C_5 = C_6 = 0$), получается значение: —39,33 ат. ед. Тем самым более точный учет угловой зависимости МО позволяет понизить вычисленную энергию на 0,3 ат. ед. По мнению авторов, отрицательное значение вычисленной энергии связи CH_4 (РЖХим, 1957, 65460) обусловлено пренебрежением высшими сферич. гармониками. Введение соответствующей поправки (0,3 ат. ед.) приводит к положительному значению энергии связи (0,1 ат. ед. $\sim$ 2,7 *эв*). В заключение показывается, что учет высших сферич. гармоник существенно влияет на угловое распределение валентных электронов в молекуле CH_4, значительно повышая их плотность в окрестности протонов. Т. Ребане

27576. **Последовательные потенциалы ионизации ненасыщенных углеводородов. Хаш** (Successive ionization potentials of unsaturated hydrocarbons. Hush N. S.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 3, 612—613 (англ.)

Для молекул некоторых ненасыщ. углеводородов вычислены вторые ионизационные потенциалы (соответствующие отрыву π-электрона). В вычислениях используется метод самосогласованных МО в ЛКАО-форме (РЖХим, 1955, 28255), а также полуэмпирич. значения, предложенные Паризером и Парром (РЖХим, 1955, 83) и Хашем и Поплом (РЖХим, 1956, 67611) для интегралов взаимодействия и интегралов остова. Значение, найденное для бензола (16,9 *эв*), хорошо согласуется со значением, вычисленным другими авторами (Hustrulid, Kusch и др. Phys. Rev., 1938, 54, 1037). Д. Б.

27577. **К методу атомов в молекулах. Прёйсс** (Zur «Methode der Atome in Molekülen». Preuss H.), Z. Naturforsch., 1957, 12a, № 8, 599—603 (нем.)

В связи с тем, что метод Моффитта дает плохие результаты для уровней энергий МО при малых межатомных расстояниях, а метод Бингеля — для больших (РЖХим, 1957, 65459), автор приводит их объединение в рамках метода атомов в молекулах. Предлагается такое разбиение оператора $\hat{H}$ системы, состоящей из N атомов и n электронов, чтобы предельные случаи давали метод Моффитта при бесконечных межъядерных расстояниях и метод Бингеля — при малых. $\hat{H} = [(\hat{H}_0 + \hat{V}_0) + (\hat{H}_\infty + \hat{V}_\infty)p]/(1+p)$, где $p = p(R)$ — некоторая произвольная функция от межъядерных расстояний, обладающая следующими свойствами: $\lim_{R\to\infty} p(R) = \infty$, $\lim_{R\to 0} p(R) = 0$ (1). Здесь оператор $\hat{H}_0 = -{}^1/_2\Sigma_{i=1}^n\Delta_i - \Sigma_{i=1}^n z/r_{ix} + \Sigma_{i>k}^n\Sigma^n 1/r_{ik}$ означает оператор объединенного атома, который лежит в точке x (центре тяжести зарядов ядер) и ядерный заряд которого равен сумме зарядов ядер атомов, содержащихся в молекуле $(Z = \Sigma_{\lambda=1}^N Z_\lambda)$; $\hat{V}_0 = \Sigma_{i=1}^n (Z/r_{ix} - \Sigma_{\lambda=1}^N Z_\lambda/r_{\lambda i})$ — оператор взаимодействия в методе Бингеля; $\hat{H}_\infty = \Sigma_{\lambda=1}^N \hat{H}_\lambda$ — оператор энергии бесконечно удаленных атомов ($\hat{H}_\lambda$ — оператор энергии атома λ); $\hat{V}_\infty = \Sigma_i'\Sigma_\lambda Z_\lambda/r_{\lambda i} + \Sigma_i\Sigma_k' 1/r_{ik}$ — оператор взаимодействия электронов различных атомов и электронов с чужим ядром. Оператор кулоновского отталкивания ядер в вычислениях опущен, так как при постоянных межъядерных расстояниях он дает в выражениях энергий МО аддитивную постоянную. В предельных случаях $R \to \infty$, $\hat{H} \to \hat{H}_\infty + \hat{V}_\infty$, $\hat{V}_\infty \to 0$ (метод Моффитта), $R \to 0$, $\hat{H} \to \hat{H}_0 + \hat{V}_0$, $\hat{V}_0 \to 0$ (метод Бингеля). В качестве исходных функций применяются строгие собственные функции атома λ $(\varphi_{\lambda r})$ и объединенного атома (Φ_r) $\hat{H}_\lambda\varphi_{\lambda r} = W_{\lambda r}\varphi_{\lambda r}$, $\hat{H}_0\Phi_r = W_r^0\Phi_r$. Из функций $\varphi_{\lambda r}$ составляется антисимметризованное произведение ψ_s, где s представляет номер конфигурации. Мол. функции ищутся в виде $\Omega_a = \Sigma_r\gamma_{ra}\chi_r$, где $\chi_r = (\Phi_r + \psi_r p)/(1+p)$. Вариационная задача, как обычно, приводит к секулярному ур-нию $|H - SE| = 0$, где $H_{ik} = (\chi_i^*, \hat{H}\chi_k)$, $S_{ik} = (\chi_i^*, \chi_k)$. Эти матрицы разлагаются на более простые в соответствии с разложением оператора Гамильтона данной системы $(1+p)^2 H = H_0 + pH_M + p^2H_\infty$; $(1+p)^2 S = E + p(K + \bar{K}) + p^2 M$, причем $\{H_0 = W_0 + V_0$; $[H_0]_{ik} = (\Phi_i^*, \hat{H}\Phi_k)$; $[W_0]_{ik} = W_i^0\delta_{ik}$; $[V_0]_{ik} = (\Phi_i^* \hat{V}_0\Phi_k)$; $H_\infty = W_\infty M + V_\infty$; $[H_\infty]_{ik} = (\psi_i^*, \hat{H}\psi_k)$; $M_{ik} = (\psi_i^*, \psi_k)$; $[W_\infty]_{ik} = W_i^\infty\delta_{ik}$; $[V_\infty]_{ik} = (\psi_i^*, \hat{V}_\infty\psi_k)$; $K_{ik} = (\psi_i^*, \Phi_k)$; $\bar{K}_{ik} = (\Phi_i^*, \psi_k)$; $H_M = {}^1/_2[K(W_0 + W_\infty) + (W_0 + W_\infty)K] + {}^1/_2[u_0 + u_0^* + \bar{u}_\infty + \bar{u}_\infty^*]$; $[u_0]_{ik} = (\psi_i^*, \hat{V}_0\Phi_k)$; $[\bar{U}_\infty]_{ik} = (\Phi_i^*, \hat{V}_\infty\psi_k)\}$ (2). Слабые ограничения (1) на функцию $p(R)$ позволяют понижать уровни энергий путем подбора подходящей функции $p(R)$. Невозможность нахождения точных функций Φ_r и ψ_r приводит к необходимости заменить их приближенными $\tilde{\Phi}_r$ и $\tilde{\psi}_r$. С помощью последних вычисляются все матрицы (2) в разложениях H и S, кроме W_∞ и W_0, которые берутся соответственно из спектров изолированных атомов и объединенного атома. Применение эмпирич. данных для W_∞ и W_0 при плохих функциях $\tilde{\Phi}_r$, $\tilde{\psi}_r$ может привести к тому, что получаемые уровни энергий окажутся ниже действительных. Метод демонстрируется на примерах молекул H_2^+ и H_2. В то время как метод Моффитта дает для H_2^+ энергию связи —1,75 *эв* ($R = 2{,}6$ ат. ед.), а метод Бигеля не дает никакой связи, метод автора дает —1,95 *эв* при $R = 2{,}3$ ат. ед. Для H_2 по методу Моффитта $E = 4{,}35$ *эв*, $R = 1{,}40$ ат. ед., по методу Прёйсса $E = 4{,}71$ *эв*, $R = 1{,}466$ ат. ед. Действительные значения составляют $E = -4{,}72$ *эв* и $R = 1{,}40$ ат. ед. А. Чистяков

27578. **Энергия спаривания в актинидах. Гриффит, Оргел** (Pairing energies in the actinide series. Griffith J. S., Orgel L. E.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 5, 988—992 (англ.)

Выполнен квантовомеханич. расчет энергии спаривания электронов для f^n-конфигураций. Из полученных данных следует, что энергия спаривания электронов на низшей орбите растет в ряду конфигураций $f^2 < f^3 < f^4$. Полученные данные используются для выяснения возможности спаривания f-электронов у актинидов. Найдено, что в полях октаэдрич. симметрии возможны три типа орбит (в порядке возрастания их энергии): $a_2\,(f_{xyz})$, $t_2\,(f_{5x^3-3x}, f_{5y^3-3y}$ и $f_{5z^3-3z})$ и $t_1(f_{x(y^2-z^2)}, f_{y(z^2-x^2)}$ и $f_{z(x^2-y^2)})$. Возможность спаривания электронов (частичного или полного «погашения» спинов электронов) определяется соизмеримостью энергии спаривания с различием энергий орбит a_2, t_2 и t_1, а именно: с $\Delta = (a_2 - t_2)$ и $\theta = (t_2 - t_1)$. Для редких земель порядок величин Δ и θ составляет приблизительно 100 *см*$^{-1}$, что значительно меньше значений параметров B, C, D и ζ, определяющих энергию спаривания электронов, поэтому спаривание не осуществляется. Иное положение имеет место для актинидов. Подробно рассмотрена $5f^2$-конфигурация. Расчет с использованием магнитных данных по PuF_6 показывает, что два электрона в $5f$-оболочке плутония спарены и, как полагают авторы, занимают наинизшую орбиту, $a_2\,(f_{xyz})$. Величина Δ, согласно оценке авторов, значительно больше 7000 *см*$^{-1}$. Заполнение орбиты a_2, направленной к центрам граней октаэдра, должно привести к увеличению жесткости октаэдрич. конфигурации, что согласуется с экспериментально наблюдаемым увеличением частот деформационных колебаний в ряду $UF_6 < NpF_6 < PuF_6$. Наблюдающееся понижение частот валентных колебаний объясняется наличием кулоновского отталкивания между несвязанными электронами и атомами фтора.

В. Алексанян

27579. **Новая гибридизация для координационного числа 9 и строение трициклопентадиенила урана. Ширмазан М. Г., Дяткина М. Е.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 8, 1761—1762

Методом теории групп (Kimball G. E., J. Chem. Phys., 1940, 8, 188) рассмотрена гибридизация при координационном числе 9 и симметрии C_{3h} (см. рис.). Гибридные орбиты с такой симметрией могут возникать из следующих наборов электронов f^7d^2, f^5d^4, f^7p^2, f^6d^2p, $f^5d^2p^2$, $f^4d^2p^3$, f^4d^4p, $f^2d^4p^3$, $f^3d^4p^2$ и f^6p^3, т. е. только с участием f-электронов. Другие возможные наборы электронов могут приводить и к более симметричной конфигурации D_{3h} и поэтому предполагается, что при них не будет осуществляться более низкая симметрия C_3. Возможность осуществления конфигурации C_{3h} при участии f-электронов показывает, что в $(C_5H_5)_3U^+$ не исключено образование трех связей атома U с каждым кольцом (донорно-акцепторного типа) в соответствии с представлениями Фишера — Руха для ферроцена.

М. Дяткина

27580. **Теория сверхтонкой структуры молекулы NO. Электронная структура. Мидзусима** (Theory of the hyperfine structure of NO molecule. Electronic structure. Mizushima Masataka), Phys. Rev., 1957, 105, № 4, 1262—1270 (англ.)

Методом Гейтлера — Лондона с использованием электронной волновой функции Хартри рассчитываются константы связи магнитной и электрич. сверхтонкой структуры NO. При гомеополярной связи основное состояние представляется в виде линейной комбинации четырех слейтеровских детерминантов. Волновая функция применена также для вычисления константы спин-орбитальной связи и дублетного расщепления (Λ-типа). Магнитная сверхтонкая структура (ее «*s*-характер») объясняется конфигурационным взаимодействием с возбужденным состоянием N-атома, в котором один из $2s$-электронов поднимается на $3s$-орбиту. Эффективное число нечетных электронов, обусловливающих сверхтонкую структуру, составляет 0,46; Q для N ядер равна $0{,}03 \cdot 10^{-24}$ *см*^{2}. Никаких ионных структур не вводится.

Резюме автора

27581. **Учет упругого σ-остова в теории свободных электронов. I. Спектры и длины связей в длинных полиенах. II. Изменение размеров молекулы при оптическом возбуждении. Лабхарт** (FE theory including an elastic σ skeleton. I. Spectra and bond lengths in long polyenes. II. Changes of molecule dimensions due to optical excitation. Labhart H.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 4, 957—962, 963—965 (англ.)

I. Предлагается усовершенствование модели свободных электронов с учетом упругости σ-остова молекулы и взаимодействии π-электронов. Стационарные состояния молекулы определяются из условия минимума полной энергии, представляемой в виде: $E = E_1 + E_2 + E_3$ (E_1 — энергия π-электронов в поле остова; E_2-энергия взаимодействия π-электронов; E_3 — энергия упругой деформации σ-связей). Учитываются только такие деформации углеродной цепочки, при которых чередующиеся друг за другом связи С—С то растянуты, то сжаты (длины $(1{,}40 \pm \delta)$ А). Зависимость E_3 от δ определяется с помощью известного эксперим. значения силовой постоянной связи С—С. Влияние чередования длинных и коротких связей С—С на величину E_1 учитывается введением одномерного косинусоидального потенциала с амплитудой $\mu\delta$ ($\mu = 40$ *эв*/А). Зависящая от δ часть энергии взаимодействия π-электронов имеет вид $\Delta E_2 = 1{,}17\ \mu^2\delta^2/4E^n$. ($E_0^n$ — энергия n-ой орбиты электрона в потенциальном ящике с гладким дном). Численные коэф. в выражениях одномерного потенциала и E_2 подобраны эмпирически с использованием эксперим. данных для 1,8-дифенил-1,3,5,7-октатетраена, γ-ионилидинкротоновой к-ты и 15,15'-дегидро-β-каротина. По описанному методу рассмотрены молекулы полиенов, симметричных полиметинов и бензола. В случае полиенов равновесная величина δ слабо зависит от числа двойных связей n. Вариации длин связей в очень длинных полиенах примерно такие же, как и при $n = 5$ ($\delta \approx 0{,}03$ А). В возбужденных электронных состояниях равновесные значения δ несколько больше. Теоретич. разность значений δ в первом возбужденном и в основном состояниях β-каротина (0,0026 А) по порядку величины согласуется со значением, определенным из анализа колебательной структуры электронного спектра. В случае симметричных полиметинов, при $n \leqslant 31$ равновесные теоретич. значения δ равны нулю (в согласии с опытом), а при очень больших n асимптотич. поведение величины δ такое же, как и для полиенов. В случае бензола теория приводит к эквивалентности всех шести связей С—С. В отличие от теории Араки (РЖХим, 1957, 7160) автор считает, что сходимость длинноволнового электронного спектра полиенов к конечному пределу обусловлена вариациями длин связей С—С, а не колебаниями плазмы π-электронов.

II. Дана простая теория изменений размеров сопряженных молекул при оптич. возбуждении π-электронов, базирующаяся на следующих предположениях: потенциальная энергия π-электронов в поле остова молекулы E(пот.) и энергия взаимодействия π-электронов E(вн.) обратно пропорциональны длине сопряженной цепочки L; кинетич. энергия π-электронов E(кин.) обратно пропорциональна L^2; при измерении размеров

молекулы длины всех связей С—С изменяются одинаково. Если оптич. переход характеризуется изменениями энергии π-электронов ΔE(кин.) и ΔE(вн.), то изменение длины сопряженной цепочки при этом составляет $\Delta L = (2\Delta E(\text{кин.}) + \Delta E(\text{вн.})/fl$ (f и l — силовая постоянная и длина связи С—С). Величина ΔE (кин.) определяется как среднее значение энергий синглетного и триплетного возбуждения, а величина ΔE(вн.) считается малой поправкой, равной для этилена 2 *эв* и убывающей, как $1/L$, при увеличении числа двойных связей. По указанной ф-ле вычислены значения ΔL для полиенов, полиметинов и для различных возбужденных состояний бензола. Теоретич. значения ΔL монотонно убывают с ростом L. Данных для сопоставления теории с опытом нет, кроме случая бутадиена и гексатриена, когда теоретич. значения ΔL в 3 раза меньше полуэмпирич. значений (Kynch G. J., Penney W. G., Proc. Roy. Soc., 1941, **A179**, 214). Т. Ребане

27582. Об электронной структуре молекулы ВН. Оно (On the electronic structure of the BH molecule. Ohno Kimio), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 8, 938—950 (англ.)

Более подробное изложение работы, опубликованной ранее (РЖХим, 1958, 6883). А. М.

27583. Электронные уровни модели жидкого калия. Эйзеншиц, Дин (Electronic levels of a model of liquid potassium. Eisenschitz R., Dean P.), Proc. Phys. Soc., 1957, A70, № 10, 713—720 (англ.)

Жидкий калий моделируется линейной цепочкой атомов с $4s$-(основное состояние) и $5s$-(возбужденное состояние) АО. Расстояния между атомами рассматриваются как независимые переменные, подчиненные вероятностному распределению $p(R)$. Волновые функции цепочки строятся из одной, двух, трех и так далее АО и последовательно ортонормируются. В качестве $4s$ = АО выбраны орбиты Хартри, а $5s$ = АО — водородоподобные орбиты. Учитывается взаимодействие только соседних атомов, что приводит при определении уровней энергии к якобиевой матрице. Методом Дайсона (РЖМех, 1955, 2598) рассчитана плотность уровней в $4s$- и $5s$-полосах цепочки. При этом принималась линейная зависимость $p(R)$ от R^2, $4s$- и $5s$-полосы жидкого К перекрываются приблизительно в интервале энергий 0,15 ат. ед. Подобный расчет может быть выполнен и для жидкого Ar. При этом положение $4s$-полосы Ar должно приблизительно совпадать с $4s$-полосой K, так как энергия возбужденного $4s$-состояния атома Ar близка к энергии основного $4s$-состояния атома К. Между нижним краем $4s$-полосы и верхним краем заполненной 3 p-полосы жидкого Ar остается запрещенная зона шириной $\approx 0{,}1$ ат. ед. Этим объясняется тот факт, что кристаллич. Ar при плавлении сохраняет свойства изолятора. Е. Никитин

27584. Условия равновесия цепочки атомов. Орлов А. Н., Плишкин Ю. М., Шепелева И. М., Физ. металлов и металловедение, 1957, 4, № 3, 540—542

Исследуются условия устойчивости цепочки длины Nl, состоящей из N атомов, при следующем виде потенциальной энергии взаимодействия ближайших соседних атомов: $V(x) = -Ax^{-\mu} + Bx^{-\nu}$ (A, B, μ и $\nu > 0$; $\mu < \nu$; x — расстояние между атомами). Взаимодействие более далеких атомов не учитывается. В зависимости от величины l возможны следующие случаи равновесия цепочки: а) при $l = l_0$ (свободная цепочка) имеется одно равновесное положение, в котором все межатомные расстояния равны l_0. б) $l < l_0$ (сжатая цепочка). Все межатомные расстояния равны l. в) $l_N > l > l_0$ (слабо растянутая цепочка); все межатомные расстояния равны. l г) $Ml_0 > l > l_N$ (умеренно растянутая цепочка); одно равновесное положение с одинаковыми межатомными расстояниями и N равновесных положений, в которых одно из N межатомных расстояний значительно превосходит остальные («разрыв» N-й связи). д) $l > Ml$ (сильно растянутая цепочка); N равновесн. положений, соответствующих разрывам цепочки в различных местах. Обозначения: l_0 — расстояние, при котором $V(x)$ имеет минимум; $M = [(\nu+1)/(\mu+1)]^{1/(\nu-\mu)}$; «крит. длина» l_N сложным образом зависит от N и от вида потенциала $V(x)$; при больших N она близка к l_0. Т. Ребане

27585. Об условиях непрерывности в металлической модели молекулы. Ребане Т. К., Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 10, 11—20 (рез. англ.)

Рассматриваются условия, которым в металлич. модели молекулы (модели свободных электронов) подчиняются производные от одномерных волновых функций в точках разветвления (узлах) системы сопряженных связей. Дается новый, вариационный вывод этих условий. Впервые устанавливается вид этих условий для случая, когда молекула находится в однородном магнитном поле, перпендикулярном к ее плоскости. Показывается, что в этом случае, наряду с требованием непрерывности в узле значений одновременной волновой функции: $\psi_1 = \psi_2 = \ldots = \psi_p$, производные от нее должны удовлетворять ур-нию; $\Sigma_{l=1}^{p} (\psi_l' + (ie/hc) A_l \psi) = K\psi$ (1). Обозначения: ψ_l — производная от одномерной волновой функции в узле, взятая вдоль l-ной ветки, исходящей из узла; A_l — проекция векторного потенциала на эту ветку; p — число веток, расходящихся из узла; K — вещественная константа, значение которой пропорционально мощности Δ-образной особенности одномерного скалярного потенциала в узле. Показывается, что ур-ние (1) обеспечивает самосопряженность одномерного оператора энергии $H(s_l)$ для электрона в однородном магнитном поле: $H(s_l) = \exp(-ie/hc) A_l \times s_l [-(h^2/2m)(d^2/ds_l^2) + V(s_l)] \exp(ie/hc) A_l s_l$ на сетке сопряженных связей, а вместе с тем неразрывность тока, текущего по этой сетке. Условия ур-ния (1) применялись ранее в работе автора (РЖХим, 1958, 27587), посвященной расчету магнитных свойств π-электронов в ароматич. молекулах с помощью модели свободных электронов. В работе отмечается также одна ошибка, допущенная в работе Руденберга и Шерра (РЖХим, 1956, 21666). Т. Ребане

27586. К расчету магнитных свойств молекул по методу металлической модели. Ребане Т. К., Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 16, 19—31 (рез. англ.)

Разработана математич. схема, позволяющая точно определить одновременные волновые функции и спектр энергии π-электронов в металлич. модели молекулы, когда молекула находится в магнитном поле. Показано, что общее выражение одномерной волновой функции $\psi(s)$ на отдельной сопряженной связи в однородном магнитном поле следующим образом связано с ее общим выражением и (s) в отсутствие магнитного поля: $\psi(s) = u(s) \exp(-iA_s S/c)$. ($A_s$ — проекция векторного потенциала на связь). Произвольные постоянные в выражениях одномерных волновых функций на отдельных связях и спектр энергии π-электронов в магнитном поле определяются из условий непрерывности в узлах, обобщенных ранее (см. пред. реф.) на случай наличия магнитного поля. В качестве примеров по описанной схеме вычислены π-электронные диамагнитные восприимчивости χ_π циклич. ароматич. молекулы, пенталена, нафталина и гепталена в перпендикулярном магнитном поле. Для ароматич. цикла получена ф-ла: $\chi_\pi = -(NS^2/c^2L^2)$ ат. ед. (N — число π-электронов; S и L — площадь и периметр цикла), приводящая в случае

молекулы бензола к результатам, полученным ранее (Волькенштейн М. В., Боровинский Л. А., Докл. АН СССР, 1952, 85, 977). В то же время показано, что для менее симметричных молекул метод расчета Волькенштейна и Боровинского приводит к значительным ошибкам. Для молекул пенталена, нафталина и гепталена (с учетом разветвлений системы сопряженных связей) получено: χ_π (пентален) = — 2,840; χ_π (нафталин) = 2,011 и χ_π (гептален) = — 9,495 (за единицу принята диамагнитная восприимчивость π-электронов бензола в шестиугольной металлич. модели). Приближенно вычислена диамагнитная восприимчивость π-электронов в молекулах полиаценов, пренебрегая разветвлениями системы сопряженных связей. Получена следующая ф-ла $\chi_\pi(\nu) = [6\nu^3 / (5\nu+1)]\,\chi_\pi(1)$, удовлетворительно согласующаяся с опытом (ν число бензольных ядер в молекуле полиацена).

Т. Ребане

27587. **Расчет анизотропии диамагнитной восприимчивости ароматических молекул по методу металлической модели молекулы. Ребане Т. К.,** Докл. АН СССР, 1957, 114, № 1, 70—72

Краткое изложение результатов работ (РЖХим, 1958, 27585, 27586). Дополнительно указывается, что спектр энергии E π-электронов в однородном магнитном поле в металлич. модели молекулы определяется из векового ур-ния $\det W(E, H) = 0$, где W — матрица с элементами: $W_{lm} = -p_l\delta_{lm}\cos\sqrt{2Ea} + (1-\delta_{lm})\,\eta_{lm}\exp(iHS_{lm}/c)$, где δ_{lm} — символ Кронекера; p_l — число атомов С, соседних с l-м атомом С; $\eta_{lm} = 1$ или 0, смотря по тому, связаны ли атомы l и m между собой или нет; S_{lm} — алгебраич. значение площади треугольника, вершинами которого являются: l-й атом С, m-й атом С и начало координат, a — длина ароматич. связи С — С. Это вековое ур-ние по форме близко к соответствующему ур-нию, определяющему спектр энергии π-электронов в однородном магнитном поле в методе мол. орбит. Сообщаются также следующие значения π-электронной диамагнитной восприимчивости χ_π в перпендикулярном магнитном поле, вычисленные по методу металлич. модели: χ_π (азулен) = 2,141; χ_π (антрацен) = 3,077 (за единицу принята π-электронная диамагнитная восприимчивость шестиугольной металлич. модели молекулы бензола).

Т. Ребане

27588. **Электронная структура и магнитные свойства уранилоподобных ионов. II. Ион плутония. Эйзенстейн, Прайс** (The electronic structure and magnetic properties of uranyl-like ions. II. Plutonyl. Eisenstein J. C., Pryce M. H. L.), Proc. Roy. Soc., 1956, A238, № 1212, 31—45 (англ.)

На основе ранее предложенной модели строения уранила и подобных ему ионов (Часть I, РЖХим, 1958, 23914) в параметрич. форме выполнен квантовомеханич. расчет энергий уровней двух $5f$-электронов, PuO_2^{2+} в аксиальном поле уранилового остова. Влияние аксиального поля и кулоновского взаимодействия $5f$-электронов учитывалось методами теории возмущения. При значениях параметров X, Y, ζ, L, A и B, равных соответственно 17 000, 31 000, 1300, 2000, 5978 и 299 $см^{-1}$, для энергии уровней $5f$-электронов PuO_2^{2+} получены следующие значения в $см^{-1}$: 0 ($^3H_4$), 832 ($^3\Sigma_0$), 2621 ($^3\Sigma_1$), 3424 ($^3H_5$), 6398 ($^3H_6$), 10 144 ($^3\Pi_1$), 11 083 ($^3\Pi_0$), 11 434 ($^3\Pi'_0$), 12 058 ($^3\Pi_2$), 12 169 ($^1\Sigma_0$), 12 952 ($^1I_6$), 14 878 ($^3\Gamma_3$), 17 501 ($^3\Gamma_4$), 19 662 ($^1\Pi_1$), 20 049 ($^3\Gamma_5$), 20 855 ($^3\Delta_1$), 20 779 ($^3\Delta_2$), 22 861 ($^3\Delta_3$) и 25 956 ($^1\Gamma_4$), хорошо согласующиеся с эксперим. данными по спектрам поглощения. Принятая рабочая модель PuO_2^{2+} позволяет с учетом различных взаимодействий объяснить эксперим. данные по парамагнитному резонансу в соединениях плутония и по их магнитной восприимчивости.

В. Алексанян

27589. **О спектрах поглощения комплексных ионов. III. Вычисление силы кристаллического поля. Танабэ, Сугано** (On the absorption spectra of complex ions. III. The calculation of the crystalline field strength. Tanabe Yukito, Sugano Satoru), J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 8, 864—877 (англ.)

В рамках ранее предложенной модели (часть II, РЖХим, 1956, 42290) произведен расчет параметра кристаллич. поля Dq для иона $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ в хромовых квасцах. Деформация электронного облака Cr^{3+} учитывалась путем ортогонализации $3d$-орбит Cr^{3+} с орбитами аддендов. Расчет, в отличие от ранее выполненного Клейнером расчета (Kleiner W. H., J. Chem. Phys., 1952, 20, 1784), дает правильный знак для Dq ($\varepsilon_e - \varepsilon_{f_2} > 0$). Этот факт авторы приписывают учету эффекта перекрывания орбит, в результате чего орбита e, интеграл перекрывания которой с орбитами аддендов велик, в принятой модели имеет большую энергию, чем орбита f_2. Численное значение параметра $Dq = 5{,}9$ *эв* значительно больше эксперим. найденного 2,15 *эв*. Обнаруженное расхождение объясняется следующим: 1) при расчете для Cr^{3+} использовались функции Хартри для Cr^{2+} (последние для Cr^{3+} неизвестны); 2) в расчете не учитывались многоцентровые интегралы; 3) при вычислениях пренебрегалась величина $\Delta\nu$, представляющая собой изменение суммарного поля Cr^{3+} и 6 молекул H_2O при образовании иона $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. Расчет не объясняет также экспериментально обнаруженного уменьшения интегралов F_2 и постоянной спин-орбитального взаимодействия при переходе от свободного иона к комплексному. Объяснить это не удалось и при расчете, произведенном методом МО. Один из возможных путей для устранения указанных трудностей авторы усматривают в применении более диффузных $3d$-функций и в учете изменения поля.

В. Алексанян

27590. **Расчет индуктивного и мезомерного влияния заместителя на реакционную способность тиофена по методу молекулярных орбит. Меландер** (Molecular orbital calculations on the influence of a — I — M substituent on the reactivity of thiophene. Melander Lars), Arkiv kemi, 1957, 11, № 5, 397—405 (англ.)

В приближении ЛКАО МО (с учетом интегралов неортогональности) исследуется индуктивное и мезомерное влияние нитрогруппы на реакционную способность тиофена (I). Для I принята модель Лонгет — Хиггинса (Longuet — Higgins H. C., Trans., Faraday Soc., 1949, 45, 173). Параметры нитрогруппы заимствованы из опубликованной ранее работы (РЖХим, 1956, 57897). Рассмотрены 3 значения отношения резонансных интегралов связей C—S и C—C: $x = 1{,}0$ (нитробензол); $x = 0{,}8$ (I с энергией делокализации в 30 *ккал/моль*) и $x = 0{,}6$ (I с энергией делокализации в 20 *ккал/моль*). Реакционные способности различных положений в 2-нитротиофене (II) и в 3-нитротиофене (III) сопоставлены с соответствующими энергиями локализации, а также с распределением π-заряда в II и III. Анализ значений энергии делокализации приводит к следующим выводам, согласующимся с опытом. В II преобладает ориентирующее влияние атома серы: заместители всех типов направляются преимущественно в положение 5. В III электрофильные реакционные способности отдельных положений убывают в ряду $5 > 2 \gg 4$. В то же время выводы, сделанные на основе анализа распределения π-заряда в II и III, находятся в противоречии с опытом. Вычислены также порядки связей в II и III. Порядки связей C—N в нитробензоле, в II и III находятся в хорошем согласии со значениями, определенными из самополяризуемостей атома С

в бензоле, атомов 2 и 3 в **II** и **III**. В заключение модель Лонгет — Хигтинса для I интерпретируется в терминах метода валентных связей. Т. Ребане

27591. **Электроотрицательность радикалов. Метод вычисления. Уилмсхерст** (Electronegativity of radicals. A method of calculation. Wilmshurst J. K.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1129—1131 (англ.)

Ф-ла Горди (Gordy W., Phys. Rev., 1946, 69, 604 $x = 0{,}31\,(n+1)/r + 0{,}50$, связывающая электроотрицательность x атома с числом валентных электронов n и ковалентным радиусом r обобщается на случай, радикала AB в молекуле X — AB (B может быть группой атомов). Для радикала AB ковалентный радиус r можно отождествить с ковалентным радиусом A в связи с B, чем учитывается влияние гибридизации на электроотрицательность A, так как r зависит от состояния гибридизации A. Число валентных электронов n^* определяется как сумма $n^* = (N - p) + 2mx_A/(x_A + x_B) + sx_A/(x_A + x_B)$, где N есть число валентных электронов атома A; p—число валентных электронов атома A, связывающих A с B; $2x_A/(x_A + x\ \ )$—для электронной пары осуществляющей отдельную ковалентную связь A и B, принадлежащая A; m — число ковалентных связей между A и B, величина $sx_A/(x_A + x_B)$ есть суммарный отрицательный заряд, доставляемый атому A атомом B за счет состояний типа A^-B^+ (число «резонансных» электронов). Электроотрицательности радикалов, подсчитанные по ф-ле $x = 0{,}31\,(n^*+1)/r + 0{,}50$, находятся в согласии с найденными из «чувствительных» частот деф. кол. связей CH, но не согласуются с электроотрицательными, найденными из других спектроскопич. данных. Обсуждены причины такого расхождения. Д. Б.

27592. **Зонная структура переходных металлов. Мотт, Стивенс** (The band structure of the transition metals. Mott N. F., Stevens K. W. H.), Philos. Mag., 1957, 2, № 23, 1364—1386 (англ.)

В свете последних теоретич. и эксперим. исследований рассматривается структура энергетич. спектра электронов в переходных металлах. Приводится различие между плотно упакованными переходными металлами (Co и Ni) и объемноцентрированными переходными металлами (Cr и Fe), причем для последних предлагается следующее новое описание электронной структуры. В Cr и Fe в зоне проводимости, происходящей главным образом из атомных $3d$-функций (с малой примесью $4s$-функций) типа $xyf(r)$, заняты все 6 связывающих электронных состояний на каждый атом. Радиальные волновые функции электронов в этой зоне растянуты (по сравнению со свободным атомом). Кроме того, в объемноцентрированных кристаллах переходных металлов существует узкая зона, образованная $3d$-функциями типа $(x^2 - y^2)f(r)$, которая в случае Cr свободна, а в случае Fe — содержит по 2 электрона на атом. По мнению авторов, магнитный момент железа (2,2 μ_B на атом) почти целиком обусловлен ненасыщ. спинами указанных электронов (небольшой добавочный вклад порядка 0,2 μ_B на атом приписывается поляризации электронов на поверхности зоны проводимости). Указанные «магнитные» электроны Fe не участвуют в проводимости, а радиальные функции их близки к $3d$-функциям свободного атома. С точки зрения такого описания электронной структуры переходных металлов с объемноцентрированными решетками рассматриваются: рентгеновские спектры поглощения Fe, Co и Ni; плотности $3d$-электронов в Fe, Ni, Cr и Co, определенные по рассеянию рентгеновских лучей; различия ферромагнитных свойств сплавов Fe и сплавов Ni; температурная зависимость электропроводности; энергия сцепления. Т. Ребане

27593. **Магнитное поведение триады железо — рутений — осмий. Эрншоу, Фиггис, Льюис, Нихольм** (Magnetic behaviour of the iron — ruthenium — osmium triad. Earnshaw A., Figgis B. N., Lewis J., Nyholm R. S.), Nature, 1957, 179, № 4570, 1121—1124 (англ.)

Теория поля лигандов применена для объяснения магнитных моментов (μ) комплексных соединений переходных металлов (ПМ). Ион Fe^{2+} в отсутствие поля находится в $D(^5D_4)$-состоянии; в поле 6 лигандов, расположенных октаэдрически, этот уровень расщепляется на более низкий — вырожденный триплет (орбиты d_ε) и более высокий — вырожденный дублет (орбиты d_γ), причем μ увеличивается благодаря вкладу орбитального момента. Для K_2OsCl_6 μ меньше чем спиновый, только объясняется высоким значением константы спин-орбитального взаимодействия. Для d_ε^3-конфигурации μ обусловлен величиной только спинового момента. Для других конфигураций μ зависит от т-ры спин-орбитального взаимодействия. В определенном интервале значений kT/A μ должно быть постоянным для d_ε^4-и d_ε^5-конфигураций в первом ряду ПМ и изменяется для d_ε^1 и d_ε^2. Несимметричное замещение в октаэдрич. комплексе ведет к различным расщеплениям разных уровней энергии. С этим связаны отклонения в магнитных моментах соединений Fe, Ru, Os от теории. Для K_2RuCl_6 и K_2OsCl_6, представляющих примеры d_ε^4-конфигурации, установлено, что μ заметно изменяются с т-рой. Диамагнетизм $K_2[OsO_3(NO_2)_2]\cdot 3H_2O$ и $K_2[OsNCl_5]$, возможно, связан с гибридизацией d^4sp и спариванием двух электронов на остающейся d-орбите Os.

Д. Бочвар

27594. **Симметрия молекул. I. Об одной общей стереохимической закономерности. Полторак О. М.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 9, 1949—1958 (рез. англ.)

Предлагается рациональная стереохим. классификация молекул (или частей молекул) $A(X_i)_n$, учитывающая не только группу периодической системы для A и его координационное число n, но и кратность его связей. Рассматриваются 2 основных типа симметрии таких молекул: «высший» — линейная (для AX_2), плоская треугольная (для AX_3), тетраэдрическая (для AX_4), тригональнодипирамидальная (для AX_5) и октаэдрическая (для AX_6) и «низший» — угловая, пирамидальная, квадратная. Из рассмотрения эксперим. материала сформулирована следующая закономерность, позволяющая предвидеть общий облик молекул по конфигурациям их частей $A(X_i)_n$: если валентность V_A центрального атома равна номеру N_A его группы в периодической системе, то независимо от полярности или кратности связи A ... X, заряда A или X_i, осуществляются конфигурации высшего типа симметрии; при $V_A \neq N_A$ осуществляются конфигурации «низшего» типа симметрии. При $n = 6$ и 8 осуществляются октаэдрич. и куб. конфигурации. При различных X_i валентные углы могут отличаться в пределах значений, не приводящих к переходу от одного типа симметрии к другому. На основе указанной закономерности предсказано строение некоторых радикалов и молекул.

Ю. Пентин

27595. **Стереохимия соединений двухвалентной меди. Оргел, Дьюниц** (Stereochemistry of cupric compounds. Orgel L. E., Dunitz J. D.), Nature, 1957, 179, № 4557, 462—465 (англ.)

Стереохимия соединений друхвалентной меди обсуждена на основе предложенной ранее теории (Orgel L. E., J. Chem. Soc., 1952, 4756). Рассматривая плоский квадрат как предельный случай неправильного октаэдра

с 4 короткими и 2 длинными связями, авторы обсуждают совместно оба случая. В правильном октаэдрич. поле нижние орбиты t_{2g} (d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}) могут быть заняты только 6 электронами, поэтому остающиеся три 3d-электрона иона Cu^{2+} занимают верхние орбиты e_g $(3d_{z^2})^2(3d_{x^2-y^2})'$ или $(3d_{z^2})'(3d_{x^2-y^2})^2$, что приводит к орбитальному вырождению основного состояния, причем вследствие эффекта Яна — Теллера дублет e_g расщепляется на два уровня, где $d_{x^2-y^2}$ лежит выше d_{z^2}. В изолированном октаэдрич. комплексе возмущение в любом из трех взаимно перпендикулярных направлений равновероятно, но благодаря решетке кристалла уже может быть выделена одна определенная возмущенная конфигурация молекулы, что и имеет место в комплексах Cu^{2+}. Физ. картина не изменится, если не все 6 лигандов одинаковы, хотя e_g-орбиты уже не будут точно вырождены. В этом случае играет роль относительная сила поля различных лигандов. Показано, что наличие искаженных октаэдрич. или плоских комплексов иона Cu^{2+} можно объяснить, если в 3d-оболочке имеется только одно свободное место на $d_{x^2-y^2}$-орбите. С точки зрения электростатич. теории, это ведет к меньшему экранированию лигандов в плоскости xy по сравнению с экранированием вдоль оси z и, следовательно, к образованию 4 коротких и 2 длинных связей. К аналогичным выводам приводит теория МО, ибо разрыхляющая комбинация, включающая орбиту $d_{x^2-y^2}$, содержит только один электрон, в то время как комбинация, включающая орбиту d_{z^2}, содержит два электрона. В подтверждение взглядов авторов приведены экспериментально изученные примеры комплексов, где ион Cu^{22} замещен на другой 2-валентный ион. Е. Шусторович

27596. **Международный съезд европейских ученых, занимающихся молекулярной спектроскопией, 9—13 июля 1957 г. во Фрайбурге.**— (Internationale Tagung der Europäischen Molekülspektroskopiker vom 9 bis 13 Juli 1957 in Freiburg i. Br.—), Angew. Chem., 1957, 69, № 20, 644—650 (нем.)

Краткое содержание докладов. А. М.

27597. **Некоторые соображения об аддитивности связи. Синъяку.** Буссэйрон кэнкю, 1956, № 93, 53—63 (японск.)

Подробно обсуждаются квантовомеханич. условия аддитивности энергии связи.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 8, 5479. Hideaki Chiharu

27598. **Соотношения между энергией связи и межатомным расстоянием. Глоклер** (Relation between bond energies and bond distances. Glockler George), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 1, 31—38 (англ.)

Даны 2 эмпирич. соотношения, связывающие энергии связей С — С и С — Н с межатомными расстояниями: $B(CC) = 68{,}2477\, R_{CC}^{-1} - 423{,}\ 5984\, R_{CC}^{-2} + 1050{,}\ 653\, R_{CC}^{-3} - 380{,}5358\, R_{CC}^{-4}$ и $B(CH) = -53{,}\ 7136 + 166{,}0571\, R_{CH}^{-1}$. Указывается, что ранее предложенная ф-ла для описания зависимости B (CC) от R_{CC} (РЖХим, 1954, 28436; 1956, 18489) не дает удовлетворительных результатов при применении к циклопарафинам. Найденные соотношения применены для вычисления энергии резонанса и энергии напряжения ряда молекул. В. Алексанян

27599. **Исправление к статье: Теннис и Грин «Определение энергии диссоциации окиси углерода и азота методом отраженной ударной волны».** (Errata: Toennies J. P., Greene E. F.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 4, 981 (англ.)

К РЖХим, 1957, 73665.

27600. **Энергия взаимодействия и сечения рассеяния ионов водорода в гелии. Мейсон, Вандерслайс** (Interaction energies and scattering cross sections of hydrogen ions in helium. Mason Edward A., Vanderslice Joseph T.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 4, 917—929 (англ.)

Вычислена энергия взаимодействия системы H^+ — He. В волновой функции учитывались структуры HHe^+ и H^+He. В качестве АО использовались 1s-орбиты водорода и 1s-орбиты He с эффективными зарядами 2 для гомеополярной и $^{27}/_{16}$ для ионной структуры. Вычисленная энергия системы с учетом индукционного взаимодействия (второе приближение) на малых расстояниях с удовлетворительной точностью совпадает с энергией, вычисленной ранее с помощью волновой функции с 23 вариационными параметрами. При $R > 3$ ат. ед. $V(R) \approx -5{,}95/R^5$ ат. ед. Вычисленное с этим потенциалом сечение рассеяния и его зависимость от энергии очень хорошо согласуется с опытными данными, если принять треугольную функцию распределения интенсивности потоков ионов по диаметру пучка. Вычислена энергия системы H_2^+ — He с помощью волновой функции одной ионной структуры H_2^+He, причем в МО иона водорода эффективные заряды брались равными 1,228 и равновесное расстояние 2 a_0. МО иона H_2^+ строились как линейные комбинации 1s-орбит с варьируемым весовым параметром. Для линейной конфигурации энергия взаимодействия может быть представлена в виде $V(R) = 26{,}3/R^7$ ат. ед., для треугольной $V(R) = 0{,}696/R^4$ ат. ед. ($1{,}4 < R < 3$ ат. ед.). Вычисление сечения производилось в предположении, что при столкновении не происходит возбуждения колебаний H_2^+ и что полное сечение равно взвешенной сумме сечений для линейного и поперечного столкновений. Вычисленные и опытные величины сечений хорошо совпадают в широком интервале энергий иона H_2^+. Для энергии, усредненной по различным ориентациям системы H_3^+He, предположена экспоненциальная форма зависимости от расстояния He — H_3^+. Сравнение эксперим. и теоретич. сечений приводит к выражению $V_{HeH_3^+}(R) = 2{,}41 \exp(-R/0{,}299)$ *эв*, где R — выражено в Å. В последнем выражении числовые коэф. мало меняются при учете распределения интенсивности по сечению пучка ионов H_3^+. Е. Никитин

27601. **Исправление к статье: Тальрозе В. Л., Франкевич Е. Л. «Метод ионного удара и оценка сродства молекул к протону»,** Докл. АН СССР, 1957, 113, № 3, 466

К РЖХим, 1957, 43702

27602. **Метастабильные ионы в масс-спектрах. Розенсток, Уархафтиг, Эйринг** (Metastable ions in mass spectra. Rosenstock H. M., Wahrhaftig A. L., Eyring H.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 11, 2200 (англ.)

Общая теория масс-спектров, предложенная ранее (Rosenstock H. M. и др., Proc. Natl. Acad. Sci., 1952, 38, 667), приводит к понятию о трех классах первичных ионов, образующихся при электронном ударе; 1) с энергией возбуждения, недостаточной для их распада в заметном кол-ве перед попаданием на коллектор; 2) с энергией, достаточной для полного распада перед выходом из области ионизации; 3) с промежуточным интервалом энергий, таким, что они распадаются с образованием дочерних ионов преимущественно после выхода из области ионизации. Часть из них («метастабильные ионы») вызывает появление в масс-спектре небольших диффузных пиков, обычно при нецелочисленных значениях m/q. Метастабильные переходы в общем соответствуют р-циям, имеющим высокую вероятность в схеме распада первичного иона. Однако нельзя установить простой связи интенсивности пика метастабильного перехода с интенсив-

ностями соответствующих первичного и дочернего ионов. Л. Горохов

27603. Пики перестройки в масс-спектрах неопентана меченного C^{13} в центре. Джонсон, Лангер (Rearrangement peaks in the mass spectra of centrally C^{13}-labeled neopentane. Johnson C. Peter, Jr, Langer Alois), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 7, 1010—1013 (англ.)

С целью получения сведений о «скелетной» перегруппировке в молекулах углеводородов при ионизации электронным ударом регистрировались масс-спектры нормального неопентана (I) и неопентана, меченного в центре атомом C^{13} (II) (неопентан-2-C^{13}). Ионизация производилась электронами с энергией 75 *эв*. Сравнение масс-спектров I и II показало, что 1) ионы группы C_4 являются мечеными примерно на 100%, масс-спектры I и II в этой области совершенно аналогичны, из этого следует, что замещение центрального атома С на C^{13} не изменяет заметным образом вероятности разрыва связей; 2) среди ионов группы C_1 нет меченых, след. ионы с одним атомом С образуются только из метильных групп (миграция атомов Н происходит); 3) в группе C_2 мечеными являются 42—47% ионов, вместо 100%, при предположении, что происходит только разрыв связей; 4) в группе C_3 мечеными являются 90% ионов, вместо 100%, при предположении, что перегруппировки нет. Таким образом, из результатов сравнения следует, что при образовании ионов группы C_2 примерно равновероятна комбинация любых двух атомов С в неопентане. Это подтверждает выводы авторов, сделанные ранее при изучении масс-спектров неопентана-1-C^{13} (РЖХим, 1958, 16764). Интересно отметить, что образование связей между метильными группами не происходит, если центральным атомом является не углерод, а какой-либо 4-валентный металл (Dibeler V. H., J. Res. Nat. Bur. Standards, 1952, 49, 235). Е. Франкевич

27604. Края поглощения мягких рентгеновских лучей ионами металлов в комплексах. II. *K*-края у некоторых комплексов Cu (2+). Коттон, Хансон (Soft *X*-ray absorption edges of metal ions in complexes. II. Cu *K* edge in some cupric cemplexes. Cotton F. Albert, Hanson Harold P.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 4, 619—623 (англ.)

Изучена тонкая структура вблизи *K*-края поглощения в $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, безводн. $CuCl_2$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, ионе Cu^{2+} в водн. р-ре Cu (пролин)$_2 \cdot 2H_2O$, $Cu(En)_2(NO_3)_2$, $Cu(NH_3)_4SO_4 \cdot H_2O$, $Cu(NH_3)_4(NO_3)_2$, ионе $Cu(NH_3)_4^{2+}$ в водн. р-ре. У иона Cu^{2+} в водн. р-ре главный пик при $\sim 16{,}5$ *в* не обнаруживает расщепления и имеет нормальную ширину. Такое строение пика согласуется с теорией (сообщение I, РЖХим, 1958, 13488), так как ион в р-ре окружен почти не искаженным октаэдром из 6 молекул H_2O. Такой же вид, только несколько расширенный, имеет пик в $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, где принимается, что вокруг Cu также имеется почти правильный октаэдр из 4 атомов О молекул H_2O и 2 атомов О ионов SO_4^{2-}, причем все атомы О имеют примерно одинаковые заряды. У $Cu(NH_3)_4^{2+}$ в водн. р-ре, $Cu(En)_2(NO_3)_2$, $Cu(NH_3)_4SO_4 \cdot H_2O$, $Cu(NH_3)_4(NO_3)_2$ вокруг атома Cu расположены 4 молекулы NH_3 в плоскости и еще 2 аддендa (анионы, молекулы H_2O) по оси *z*, так что симметрия понижена до D_{4h}. При этом в соответствии с теорией наблюдается расщепление пика на дублет с расстоянием 5—7 *в* (ср. 5,5 *в*). У дигидрата DL-пролината Cu (2+) имеется два соседа — атомы N по оси *x*, 2 карбоксильных атома О по оси *y* и 2 молекулы H_2O по оси *z*, так что $Q_x \neq Q_y \neq Q_z$, но, по-видимому, атомы О из COO^- и H_2O ведут себя одинаково и наблюдается расщепление только на 2 компонента. У всех комплексов наблюдается слабый пик (с интенсивностью $\sim 5\%$ от интенсивности главного пика) при 7—9 *в*. Авторы относят его предположительно в переходу $1s - 4s$. У $CuCl_2$ и его дигидрата не наблюдается расщепления пика, но заметно его уширение, несмотря на симметрию D_{4h}. Авторы полагают, что подчинение всех аква- и аммино-комплексов теории кристаллич. поля указывает на ионный характер связи Cu — адденд в них, а аномалии у галогенидов свидетельствуют о ковалентном характере связей. М. Дяткина

27605. Полосатый спектр испускания азота (исследование некоторых синглетных систем). Лофтус (Emission band spectra of nitrogen. A study of some singlet systems. Lofthus Alf), Canad. J. Phys., 1957, 35, № 2, 216—234 (англ.)

Детально изучена тонкая структура 18 синглетных полос в спектре N_2, полученном при большом разрешении. 10 полос относятся к известным системам Гейдона и Германа: (0, 0) системы $p'^1\Sigma_u^+ - a^1\pi_g$, (0, 0), (0,1) и (0,2) $m^1\pi_u - a^1\pi_g$, (0,0) $r'^1\Sigma_u^+ - a^1\pi_g$, (0,0) и (0,2) $S'^1\Sigma_u^+ - a^1\pi_g$, (0,0), (0,1) и (0,3) $h^1\Sigma_u^+ - a^1\pi_g$. 8 полос исследованы впервые, 3 из них не удалось отнести к какому-либо переходу, 1 отнесена к $g^1\Sigma_u^+ - a^1\pi_g$, 2 к $^1\ _u^+ - a^1\pi_g$ и 2 (предположительно) к $z^1\Delta_g - w^1\Delta_u$. Состояния $k^1\Sigma_u^+$ и $z^1\Delta_g$ обнаружены впервые. Возмущения во вращательной структуре состояния $p'^1\Sigma_u^+$ объясняются влиянием $b'^1\Sigma_u^+$-состояния, а *r'*-, *s'*-, *h*-, *g*- и $k^1\Sigma_u^+$-состояний — переходом от случая Гунда *b'* к *d'*. Анализ предиссоциаций указывает на диссоциационный предел *h*- и *g*-состояний 13,330 *эв* ($^4s + {}^2p$), а *r'*- и *m*-состояний 12,139 *эв* ($^4S + {}^2D$). $z^1\Delta_g$-состояние имеет диссоциационный предел 12,139 *эв* ($^2D + {}^2P$). Для состояний *z*, *h*, *s'*, *g*, *k*, *r'*, *m* и *p'* соответственно даны значения ν_0 и B_0 (в $см^{-1}$): 118 134? и 1,753; 112 769,5 и 1,655; 110 658,3 и 1,595; 108 953,7 и 1,356; 108 546,5 и 1,435; 106 370,1 и 1,711; 105 347,5 и 1,361; 104 324,2 и 1,929. Для *z*-состояния даны также $\alpha_e = 0{,}0153$ и $\omega_e \sim 1700$. Для $a^1\pi_g$-состояния даны B_v и $\Delta G(v)$ при $v = 0$, 1 и 2. Обсуждается вопрос об электронных структурах высших состояний азота. См. также РЖХим, 1957, 18134, 29560; 1958, 84. В. Юнгман

27606. Новые полосы в γ-, ε- и β-системах полос молекулярного спектра окиси азота. Деэжи, Матраи (Újabb sávok az NO-molekula színképének γ-, ε- és β-sávrendszerében. Deézsi Irén, Mátrai Tibor), Magyar fiz. folyóirat., 1957, 5, № 3, 201—205 (венг.)

См. РЖХим, 1958, 85

27607. К теории поляризации флуоресценции растворов. Кудряшов П. И., Свешников Б. Я., Докл. АН СССР, 1957, 115, № 5, 894—897

Теоретически и экспериментально исследована зависимость степени поляризации флуоресценции (Ф) р-ров от вязкости, т-ры, а также объема молекулы и длительности ее возбужденного состояния для случая неэкспонециального затухания Ф при тушении посторонними тушителями (РЖХим, 1958, 13840). Ранее выведенная для этой зависимости Левшиным (Zs. Physik., 1924, 26, 274) и Перреном (Perrin F., Ann. Phys., 1929, 12, 169) ф-ла пригодна только для случая экспоненциального затухания Ф. Вычисление предельной поляризации свечения флуоресцеина для различных конц-ий тушителя (KJ) по выведенной в данной статье ф-ле показало, что она удовлетворительно согласуется с экспериментом. В. Ермолаев

27608. Хлоридные комплексные ионы Pu(6+). Ньютон, Бейкер (Chloride complex ions of Pu(VI). Newton T. W., Baker F. B.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 7, 934—938 (англ.)

С целью колич. описания системы $Pu^{6+} — Cl^-$ исследовано влияние иона Cl^- на спектр поглощения Pu^{6+} в р-рах с ионной силой $\mu = 2$. Авторы нашли, что выше 5000 A появляются 4 новые полосы 5050, 6350, 8370 и 9870 A, доказывающие наличие по крайней мере одного комплекса $Pu^{6+} — Cl^-$. Коэф. погашения определялся при 8 различных длинах волн при 25 и 50° как функция конц-ии Cl^- от 0 до 1,8 *M*. Найдено, что ε при любой длине волны соответствует образованию ординарного комплексного иона с постоянной константой ассоциации и постоянным ε. Однако кажущиеся константы ассоциации не постоянны, а зависят от длины волны. Для объяснения авторы предположили присутствие высшего комплекса, ε которого зависит от конц-ии Cl^- при некоторых длинах волн, или наличие обоих комплексов. Опыты при 50° указывают на бо́льшее комплексообразование при повышенных т-рах. Е. Шусторович

27609. **Изучение ультрафиолетовых спектров поглощения кумаринов и хромонов. Часть I. Гангули, Багчи** (Studies on the ultraviolet absorption spectra of coumarins and chromones. Part I. Ganguly B. K., Bagchi P.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1415—1419 (англ.)

Получены УФ-спектры в области 220—340 *мμ*: кумарина (I) и его метильных производных и хромона (II) и его метильных производных в спирт. р-ре. В спектрах соединений I имеются минимумы: λ(мин.) 244 ± 4 *мμ* (lgε 3,26—3,54), λ(мин.) 300 ± ±5 *мμ* (lgε 3,52—3,87), и максимумы: главный λ(макс.) 275 ± 4 *мμ* (lgε 3,98—4,10), λ(макс.) 315 + 8 *мμ* (lgε 3,70—3,95), причем более коротковолновые минимумы и максимумы резче, чем длинноволновые (некоторые отличия имеются лишь в спектре 4,8-диметилкумарина). В спектрах соединений II наблюдаются максимумы; главный λ(макс.) 225 *мμ* (lgε 4,33—4,42) (у исходного II он имеет λ(макс.) ниже 220 *мμ*), λ(макс.) 300 ± 5 *мμ* (lgε 3,82—3,94), и минимумы: λ(мин.) 275 ± 5 *мμ* (lgε 3,22—3,74); длинноволновый максимум также шире коротковолнового. В области 245—268 *мμ* у соединений II наблюдаются перегибы. Более длинноволновое поглощение соединений I по сравнению с соединениями II объясняется наличием у первых линейно-сопряженной системы. Введение CH_3-группы в бензольное или гетероциклич. кольца I или II по существу не изменяет значения λ и ε. Так как соединения II сильно поглощают в области 240—250 *мμ* (lgε > 3,8), где соединения I имеют глубокий максимум, их спектры удобны для анализа. О. Г.

27610. **Спектроскопическое изучение некоторых ароматических кислот с гетероатомом в боковой цепи. Кисс, Мут** (Spectroscopic studies of some aromatic acids with a heteroatom in the sidechain. Kiss S. I., Muth B. R.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2187—2189 (англ.)

Получены и рассмотрены УФ-спектры поглощения следующих ароматич. к-т: C_6H_5COOH (I), *o*-COOH-I (II), *o*-COOH-CH_2-I, *o*-COOH-CH_2-O-I, *o*-COOH-CH_2-S-I, *o*-COOH-CH_2-Se-I, *o*-OH-I (III), *o*-SH-I (IV). При переходе от I ко всем орто-замещенным к-там в УФ-спектре наблюдается батохромный сдвиг. При наличии гетероатома в орто-положении сдвиг полос тем сильнее, чем больше электроположительность гетероатома. Спектры III и II подобны, некоторое отличие в положении полос поглощения объясняется мезомерным эффектом OH-группы. В спектре IV по сравнению с III появляется новая полоса при 275 *мμ*. Е. Переслени

27611. **Физические свойства аминоазобензоловых красителей. Часть V. Отношение $C_\varepsilon/A_\varepsilon$. Савицкий** (Physical properties of aminoazobenzene dyes. V. The $C_\varepsilon/A_\varepsilon$ ratio. Sawicki Eugene), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 6, 621—625 (англ.)

Спектрофотометрически исследовались р-ры 73 производных азобензола в 50%-ной смеси C_2H_5OH и соляной к-ты. Из кривых поглощения вычислено отношение $C_\varepsilon{}^1/A_\varepsilon$, где C_ε и A_ε — мол. коэф. погашения полос, относимых соответственно к катионной ($C_6H_5 — N^+H = = N — C_6H_4 — NR_2$) и аммонийной ($C_6H_5 — N = N — — C_6H_4 — \overset{+}{N}R_2H$) формам молекул, присутствующих в кислотном р-ре. Приводится корреляция между величиной отношения $C_\varepsilon/A_\varepsilon$ и основностью производных азобензола с тем или иным заместителем. С повышением основности β-азота или с понижением основности азота аминогруппы повышается величина $C_\varepsilon/A_\varepsilon$. Предлагается использовать отношение $C_\varepsilon/A_\varepsilon$ для определения структуры неизвестных азокрасителей. Часть IV см. РЖХим, 1958, 3525 В. Броуде

27612. **Ультрафиолетовые спектры некоторых α- и β-монозамещенных производных тиофена. Андризано, Паппалардо** (Spettri u. v. di alcuni derivati α- e β-tiofenici monosostituiti. Andrisano Renato, Pappalardo Giovanni), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1956, **14**, № 4, 100—101 (итал.)

В развитие прежних исследований (РЖХим, 1957, 50428) изучены УФ-спектры тиофена и его монозамещ. α-производных (I): I —CHO, —$COCH_3$, —COOH, —$COOCH_3$, —$COOC_2H_5$, и $CONH_2$ и β-производных (II): COOH—, —$COOCH_3$, —$COOC_2H_5$ и —$CONH_2$. В спектрах I найдены 2 полосы в областях 2310—2480 и 2640—2850 A, а в спектрах II — I полоса 2390—2410 A, откуда сделан вывод о значительно более сильном сопряжении у I сравнительно с II. А. Сергеев

27613. **Спектроскопическое исследование 3-ацилпиразолов. Кочетков Н. К., Амбруш Иван**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 10, 2741—2745

Из данных УФ-спектров поглощения при pH среды от 7 до 14 (приведены кривые) рассчитаны константы кислотности метил-, *трет*-бутил- (т. пл. 99—100°) и фенилпиразолил-3-кетонов, равные соответственно $(1{,}42 \pm 0{,}03) \cdot 10^{-12}$, $(3{,}74 \pm 0{,}06) \cdot 10^{-13}$ и $(1{,}07 \pm 0{,}01) \cdot 10^{-12}$. Высказано предположение, что металлич. производные 3-ацилпиразолов имеют строение RC(ONa)=CCH=CH—N=N (с циклом между C и N). И. Амбруш

27614. **Спектроскопические исследования. Часть I. 2,4-динитрофенилгидразоны в нейтральных и щелочных растворах. Тиммонс** (Spectroscopic studies. Part I. 2:4-dinitrophenylhydrazones in neutral and in alkaline solutions. Timmons C. J.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2613—2623 (англ.)

Исследованы спектры поглощения (СП) 2,4-динитрофенилгидразонов (I) 60 карбонильных соединений (альдегидов, кетонов и дикетонов) в различных нейтр. р-рителях (Р), а также в нейтр. и щел. спирт. р-рах, содержащих 10% хлороформа, и в щел. р-рах диметилформамида. СП всех соединений имеют 4 полосы поглощения, хотя иногда некоторые из них не разрешаются. Рассмотрена зависимость $\lambda_{макс}$ полос от числа сопряженных двойных связей. Р разбиваются на 3 группы: а) гидроксилсодержащие (CH_3COOH, C_2H_5OH, CH_3OH, 80%-ный водн. CH_3OH); б) неионизирующиеся (циклогексан, диоксан, бензол, уксусноэтиловый эфир, хлороформ, хлористый метилен, пентан-2-он, ацетон, нитрометан, ацетонитрил, формамид) и в) дающие необычно большое смещение $\lambda_{макс}$ (сероуглерод, пиридин, диметилформамид, бензонитрил). Внутри каждой группы Р имеет место батохромное смещение всех полос с увеличением диэлектрич. постоянной (ДП) Р, но не одинаковое по величине для Р разных групп с одинаковой ДП. Рас-

смотрено влияние на значения $\lambda_{макс.}$ различных заместителей, а также степени кислотности (р*Ka*) I. При подщелачивании р-ров наблюдается большой батохромный сдвиг $\lambda_{макс.}$ всех полос, вызываемый диссоциацией I по гидразогруппе. Делается попытка интерпретации полос поглощения. Получены следующие новые соединения: I β,γ,γ-триметилвалеральдегида, т. пл. 96—98°, светло-оранжевые иглы (из CH_3OH); 2,4-динитробензоат 2,2-диметилгекс-4-ен-3-ола, т. пл. 92—94°; I 2,2-диметилгекс-4-ен-3-она (получается прямо из соответствующего ненасыщ. спирта), т. пл. 132—136°, оранжевые иглы (из CH_3OH); 5,5-диметилгекс-3-ен-2-ол, т. кип. 91—93°/52 *мм*, nD^{23} 1,4360; его 2,4-динитробензоат, т. пл. 130—134°; 5,5-диметилгекса-1,3-диен, т. кип. 41°/52 *мм*, nD^{23} 1,4411; I 5,5-диметилгекс-3-ен-2-она, т. пл. 175°; светло-красные иглы (из сп.); I 3-этокси-3-метилбутан-2-она, желтые иглы (из CH_3OH), т. пл. 113—114°; I 2,5-диметилгекс-4-ен-3-она, т. пл. 115—116°, оранжевые листочки (из C_6H_{14}); I 3-метоксибут-3-ен-2-она, т. пл. 173—175° оранжевые иглы (из смеси бзл. и C_6H_{14}); изомер его, т. пл. 147—149°, оранжевые призмы; I 3-*изо*-пропоксигекс-2-енона, т. пл. 151—152°, вишневые иглы. Н. Спасокукоцкий

27615. Замечания о поглощении некоторых арил- и ароилазидов в ультрафиолетовой области. Грамматикакис (Remarques sur l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques aryl- et aroyl-azides. Grammaticakis Panos), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 11, 1517—1519 (франц.)

При исследовании УФ-спектров поглощения арилазидов общей ф-лы $XC_6H_4N_3$ (I; X—H, *n*-Cl, *n*-Br, *n*-J, *n*-OCH_3, *n*-$NHCOCH_3$, *o*-, *м*- и *n*-NO_2, *o*-, *м*- и *n*-COOH), 2,4,6-трихлорфенилазида и ароилазидов $XC_6H_4CON_3$ (II; X-*м*- и *n*-NO_2) найдено, что влияние на спектры замещения H на N_3 ближе по характеру к влиянию введения групп —NHCOH (или NHCOR), чем галогенирования. Влияние заместителей в I и II аналогично найденному ранее (Bull. Soc. chim. France, 1951, 220, 534) для производных $C_6H_5NHCOCH_3$ и $C_6H_5CONH_2$. Кривые поглощения I и II весьма близки к кривым соответствующих N-формилированных арил- и ароиламинов. Наблюдаемые факты для I лучше согласуются с ф-лой ArN—N=N, чем с ArN=N≡N (в первой формуле концевые атомы N соединены связью). А. Сергеев

27616. Некоторые замечания о строении черного анилина на основании ультрафиолетовых спектров поглощения. Урбанский, Шыц-Леванская, Бюл. Польской АН, 1956, Отд. 3, 4, № 11, 767—773

Исследование УФ- и видимых спектров поглощения сернокислых р-ров эмеральдина (I), черного анилина (II), «незеленеющего» II (III), а для сравнения также анилино- (IV) и дианилинохинона (V), феназина (VI), сафранина (VII) и фенолового голубого (VIII) показало сходство спектров I — III и V и явное отличие их от спектров VI — VIII. Сделан вывод, что I — III не обладают ни *n*-хинониминной (Willstätter, Ber. Dtsch. chem. Ges., 1911, **44**, 2162), ни феназиновой (Bucherer, Ber. Dtsch. chem. Ges., 1907, **40**, 3412) структурой и что для них вероятно дианилинохиноновое строение. А. Сергеев

27617. Спектры поглощения красителей. I. Агрегация и спектры поглощения диазобензидиновых красителей. Танидзаки, Андо (Tanizaki Yoshie, Ando Noboru), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, **78**, № 3, 343—348 (японск.)

Измерены спектры поглощения конго красного (I), бензопурпуринов 4B (II) и 10B (III) в водн. р-рах при конц-иях 10^{-5} — 10^{-3} *моль/л*. Отклонения от закона Бера уменьшаются для этих трех красителей в порядке I — II — III. I и II имеют полосы поглощения в длинноволновой области (600—700 *мμ*), интенсивность которых возрастает как при увеличении конц-ии, так и при добавлении нейтр. соли. Это объясняется образованием мицелл (М). По причине пространственных затруднений возможность образования М у III меньше, чем у I и II, что находится в качеств. согласии с уменьшением отклонений от закона Бера.

Chem. Abstr., 1957, **51**, № 14, 10230. Masaji Kubo

27618. Спектрофотометрическое исследование кубозолей. Беленький Л. И., Казанская М. Е., Яворский Б. М., Каменецкий В. Д. Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 7, 1564—1572 (рез. англ.)

Исследованы спектры поглощения водн. р-ров ряда сернокислых эфиров лейкосоединений (I) кубовых красителей (кубозолей (КЗ)) и колл. р-ров пигментов, полученных при окислении этих эфиров в присутствии защитных в-в. Все исследованные КЗ характеризуются интенсивными полосами поглощения (ПП) в УФ-части спектра. Число, расположение и относительная интенсивность этих ПП представляют характерную функцию мол. структуры КЗ. Для КЗ золотисто-желтого ЖХ, ярко-зеленого и ярко-оранжевого красителей получено хорошее совпадение эксперим. и расчетных ПП. Расчет выполнен с применением «челночной» модели Яворского и Каменецкого. Р-ры КЗ количественно переведены в гидрозоли. Установлено подчинение р-ров и золей закону Бера в исследуемой области конц-ий (50—200 *мг/л*) и, следовательно, возможность колич. колориметрич. и спектрофотометрич. анализа КЗ с расчетом на содержание чистого пигмента (по градуировочным графикам). Спектры поглощения I существенно отличаются от спектров поглощения р-ров соответствующих лейкоэфиров (сравнены I, полученные в присутствии сульфонтиомочевины). Изменение цвета связано с нарушением у лейкоэфиров системы сопряженных двойных связей. Л. Беленький

27619. Спектрохимическое изучение дисульфидов. IV. Строение некоторых полисульфидов. Шотте (Spectrochemical studies on disulphides. IV. The structure of some polysulphides. Schotte Lennart), Arkiv kemi, 1956, 9, № 4, 361—376 (англ.)

С целью подтверждения структур координационного типа, предложенных ранее (Backer H. J., Tamsma A. F., Recueil. trav. chim., 1938, **57**, 1183; Backer H. J., Evenhuis N., Recueil trav. chim., 1937, **56**, 129), спектроскопич. методом исследовано строение 5,5-диметил-1,2,3-тритиана (I), 2,6,7,8-тетратиа-(3,5)-спирононана (II) и 2,3,4,8,9,10-гексатиа-(5,5)-спироундекана. Сравнение УФ-спектров поглощения **I, II, III** со спектрами модельных соединений (производные 1,2-дитиолана, диэтилдисульфид, этилэтантиолсульфинат, диэтилтрисульфид, диэтилтетрасульфид) показывает, что строение изученных соединений следует выражать структурными ф-лами с неразветвленной цепью атомов серы. Такой же вывод получен из данных по ИК-спектрам поглощения. Исследованы также ИК- и УФ-спектры поглощения тетратиодигликолевой к-ты. Они обнаруживают сходство со спектрами модельных соединений с неразветвленной цепью атомов серы (ди- *н*-гексадецилтетрасульфид). В ИК-спектрах кристаллов этого соединения имеется две полосы в области поглощения C=O (5,75 и 5,94 μ), что объясняется образованием водородных связей кристалла таким образом, что карбоксильные группы становятся неэквивалентными друг другу. В спектрах р-ров наблюдается только одна полоса (5,75 μ). Часть III см. РЖХим, 1957, 76411. В. Алексанян

27620. Спектры переноса электрона, включающие насыщенные углеводороды. Эванс (Charge-transfer

spectra involving saturated hydrocarbons. Evans D. F.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4229—4232 (англ.)

Изучалось поглощение йода, растворенного в насыщ. углеводородах (НУ) при комнатной и низкой т-рах. НУ (метилциклогексан, 2-метилпентан, метилциклопентан, *цис-* и *транс*-декалины) тщательно очищались от примесей насыщ. соединений. Р-р йода в НУ обнаруживает новые полосы поглощения в области ~ 2400 А, в *цис-* и *транс*-декалинах у ~ 2600 А. Спектры интерпретируются как спектры переноса электрона в комплексе йода с НУ или как спектры переноса электрона, осуществляющегося в момент столкновения йода с молекулой НУ, согласно теоретич. предположениям Малликена (РЖХим, 1957, 76378). Исследование интенсивности спектров переноса показало, что циклогексановое кольцо обладает большей донорностью, чем открытая цепь углеводородов или циклопентановое кольцо. Аналогичные спектры переноса электрона в области ~ 2500 А получены для р-ра тетранитрометана в циклогексане или триметилпентане. Нитрометан не обнаруживает заметного эффекта с НУ. В. Ермолаев

27621. **Коэффициенты поглощения для экситонных линий поглощения. Дресселхаус** (Absorption coefficients for exciton absorption lines. Dresselhaus G.), Phys. Rev., 1957, **106**, № 1, 76—78 (англ.)

Вычислен коэф. поглощения для экситонных возбуждений. Экситон (Э) рассматривается в приближении Ванье. Коэф. поглощения оказывается в $\varepsilon^{-1}(a_0/a_B)^3$ раз меньше, чем соответствующий коэф. для свободных атомов; ε — диэлектрич. постоянная и a_0/a_B — отношение постоянной решетки к радиусу Э. Для Э большого радиуса это уменьшение коэф. может достигать пяти порядков. Время жизни Э при этом будет на пять порядков больше времени жизни возбужденных атомов. Эти результаты теории, по-видимому, не противоречат эксперим. данным для Cu_2O, CdS, HgJ_2, PbJ_2 и CdJ_2. Г. Талуц

27622. **Об ионном равновесии в водных растворах кислых сульфитов. Зимон, Кригсман** (Zu den Ionengleichgewichten in den wäßrigen Lösungen der sauren Sulfite. Simon Arthur, Kriegsmann Heinrich), Chem. Ber., 1956, **89**, № 10, 2442—2446 (нем.)

На основании проведенных ранее исследований колебательных спектров сульфитов (РЖХим, 1957, 43746, 1958, 16800, 23862) обсуждается вопрос о существовании ионов HSO_3^- со связью S—H и SO_2OH^- (РЖХим, 1957, 70925). Ион HSO_3^- должен иметь симметрию C_{3v}, как $CH_3SO_3^-$. Из известных частот CSO_3 и $CH_3SO_3^-$ выведены ожидаемые частоты ионов HSO_3^- и SO_2OH^-. Для HSO_3^- дано следующее отнесение наблюдаемых частот HSO_3^- (*см*$^{-1}$): 457 и 586 δ(SO), 1019 и 1089 ν(SO), 2532 ν(SH). Наблюдаемая частота 709 *см*$^{-1}$ не может относиться к δ(SH), так как она не изменяется при дейтерировании. Поэтому авторы относят частоту 709 *см*$^{-1}$ к ν(S—OH) в ионе SO_2OH^-, к которому отнесены также частоты 1089 ν(SO) и 1125 δ(OH). На этом основании авторы предполагают наличие в водн. р-рах кислых сульфитов равновесия $S_2O_5^{2-} + H_2O \rightleftharpoons SO_2OH^- \rightleftharpoons HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H^+$ (1) с преобладанием $S_2O_5^{2-}$ и HSO_3^-. Для объяснения расхождения между этими выводами и результатами изучения эффекта Фарадея, приведшего к структуре SO_2OH^-, авторы исследовали спектр комб. расс. водн. р-ра CH_3OSO_2Na (I). Показано, что I быстро гидролизуется на CH_3OH и HSO_3^-, для которого устанавливается равновесие (1), и расхождение в выводах обусловлено тем, что не учитывались большие конц-ии $S_2O_5^{2-}$. Е. Попов

27623. **Колебательный спектр дисилана. Бетке, Вильсон** (Vibrational spectrum of disilane. Bethke George W., Wilson M. Kent), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 5, 1107—1117 (англ.)

Исследованы ИК-спектры газообразных Si_2H_6 (I) и Si_2D_6 (II) и спектры комб. расс. жидких I и II при т-ре от —50 до —60°. Наблюдались все основные частоты, кроме частоты крутильных колебаний, и сделано отнесение к типам колебаний группы D_{3d} и колебаниям связей и углов (в *см*$^{-1}$; первое число для I, второе — для II): $a_{1g}\,\nu_1$ 2152, 1548 вал. кол. Si — H, ν_2 909, 683 деф. кол. SiH_3, ν_3 434, 408 вал. кол. Si — Si; $a_{1u}\nu_4$?, ? крут. кол.; $a_{2u}\nu_5$ 2154, 1549 вал. кол. Si — H, ν_6 844, 625 деф. кол. SiH_3; $e_u\nu_7$ 2179, 1585 вал. кол. Si — H, ν_8 и ν_9 940, 683 и 379, 277 деф. кол. SiH_3; $e_g\,\nu_{10}$ ~ 2155, 1569 вал. кол. Si — H, ν_{11} и ν_{12} 929, 677 и 625, 475 деф. кол. SiH_3. Исследована вращательная структура *Q*-ветви перпендикулярных полос ν_8 и ν_9 I. В низкочастотных областях полос наблюдается правильное чередование интенсивностей линий: сильная, слабая, слабая; в 134-областях имеются искажения. Вращательная структура соответствует наличию заторможенного внутреннего вращения в I. Постоянные кориолисова взаимодействия перпендикулярных полос равны $\zeta_7 = 0{,}026 \pm 0{,}029$, $\zeta_8 = -0{,}313 \pm 0{,}030$, $\zeta_9 = 0{,}241 \pm 0{,}017$. Т. Бирштейн

27624. **Влияние растворителя на полосу OD в спектрах комбинационного рассеяния карбоновых кислот и фенолов. Титов Е. В., Измайлов Н. А.,** Уч. зап. Харьковск. ун-та, 1957, 82, Тр. Хим. фак. и Н.-и. ин-та химии, 16, 139—147

Получены спектры комб. расс. дейтерированных карбоновых к-т и фенолов CH_3COOD (I), $CH_2ClCOOD$ (II), CCl_3COOD, C_6H_5OD и *n*-ClC_6H_4OD и их р-ров (10 мол.%) в CCl_4, спирте, ацетоне (III) и диоксане (IV). Для тяжелых к-т, так же как и для легких, существует линейная зависимость между частотой OD мономерных молекул в CCl_4 и *pK* этих к-т. Полосы OD I и II в C_2H_5OD смещаются к более низким частотам, указывая, по мнению авторов, на большую прочность комплексов между молекулами к-т и спирта. В III и IV максимумы полос OD к-т имеют одну и ту же частоту, смещаясь по сравнению с ее положением в чистых к-тах, что согласуется с большой близостью значений констант нестойкости комплексов молекул этих к-т с молекулами III и IV. Из соответствия между частотами и *pK* нестойкости делается вывод, что частота группы OD пропорциональна энергии водородной связи. Показана невозможность использования частоты OD в качестве меры силы к-т (РЖХим, 1956, 461). Полосы OD фенолов практически не смещаются при переходе от чистого в-ва к р-рам. О. Гайсинская

27625. **Современное состояние ИК-спектроскопии. Ричль** (Der gegenwärtige Stand der Infrarot-Specktroskopie. Ritschl R.), Technik, 1957, **12**, № 11, 729—732 (нем.)

Популярная статья. А. М.

27626. **Инфракрасные спектры щелочных галогенидов. I. Галогениды лития. II. Инфракрасные спектры галогенидов натрия и калия, RbCl и CsCl. Райс Клемперер. III. Электронные спектры хлорида лития, бромида лития и йодида лития. Берри, Клемперер** (Infrared spectra of the alkali halides. I. Lithium halides. II. The infrared spectra of the sodium and potassium halides, RbCl, and CsCl. Rice Stuart A., Klemperer William), III. Electronic spectra of lithium chloride, lithium bromide, and lithium iodide. Berry R. Stephen, Klemperer William), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 3, 618—624; **27**, № 2, 573—579; **26**, № 4, 724—726 (англ.)

I. Исследованы ИК-спектры LiJ (I), LiBr (II) и LiCl (III) в газовой фазе в области 425—700 *см*$^{-1}$. При анализе спектров использованы значения вращательных постоянных I—III, найденные ранее (РЖХим, 1955, 54437). Форма спектра I согласуется с рассчитанной для двухатомных молекул, что указывает на то, что содержание димеров не превышает 15%. Распределение интенсивностей в спектрах II и III аналогично распределению в спектре I, так что содержание димеров II и III также мало. Найденные значения $\omega_e \cdot 501 \pm 4$; 576 ± 4; 662 *см*$^{-1}$ соответственно для I—III отличаются от определенных из электронных спектров. Рассчитаны кривые потенциальной энергии I и II на основе ионной модели молекул (Rittner E. S., J. Chem. Phys.. 1951, 19, 1030). Приведена таблица молекулярных постоянных I—III.

Т. Бирштейн

II. Получены в области выше 200 *см*$^{-1}$ ИК-спектры поглощения ряда щел. галогенидов в парообразном состоянии. Показывается, что их свойства количественно могут быть объяснены на основании ионной модели Риттнера. Теоретич. расчет $d\mu/dr$ приводит к приблизительно постоянной величине $+7D/A$, что находится в удовлетворительном согласии с опытом. В случае KBr имеет место очень сильное расхождение ($d\mu/dr = -22{,}6\ D/A$). Объяснения этому пока не может быть дано. Отмечается линейная зависимость между силовой постоянной k и равновесным межатомным расстоянием r_e, а также между первым ионизационным потенциалом атома галогена или щел. элемента и k. Это позволяет находить ω_e для неисследованных молекул. Конц-ия димеров в условиях опыта не превышает 15%. Из спектров получены следующие постоянные (первая цифра — ω_e, вторая $\omega_e X_e$, третья B_e, четвертая $\alpha_e \cdot 10^4$, пятая — $D_e \cdot 10^7$ в *см*$^{-1}$): NaCl $366{,}1 \pm 4$; 2,05; 0,2181; 16,10; 3,09; NaBr 302 ± 4; 1,50; 0,1495; 9,394; 1,46; NaJ 258 ± 6; 1,08; 0,1177; 6.480; 0,980; KCl 281 ± 6; 1,30; 0,1285; 7,893; 1,083; KBr 213 ± 6; 0,80; 0,08117; 4,045; 0,474; RdCl 228 ± 6; 0,92; 0,08764; 4,536; 0,523; CsCl 209 ± 6; 0,75; 0,07204; 3,362; 0,349. Экстраполяцией получены следующие значения ω_e (*см*$^{-1}$): KJ 173 ± 6; RbBr 166 ± 6; RbJ 128 ± 6; CsBr 139 ± 6; CsJ 101 ± 6.

III. В УФ-области получены диффузные полосы поглощения газообразных III (v'' 7—9), II (v'' 5—9) и I (v'' 1—10) при т-рах до 1300°. Полученные данные сравниваются со значениями колебательных частот, полученными методом ИК-спектроскопии. Обсуждаются свойства симметрии и потенциальные кривые возбужденных электронных состояний.

В. Коряжкин

27627. **Замещенные метаны. XXVII. Потенциальные постоянные и вычисленные термодинамические свойства для CH_2F_2, $CHDF_2$, CD_2F_2. Мейстер, Даулинг, Белецкий** (Substituted methanes. XXVII. Potential constants and calculated thermodynamic properties for CH_2F_2, $CHDF_2$ and CD_2F_2. Meister Arnold G., Dowling Jerome M., Bielecki Anthony J.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 5, 941—942 (англ.)

По методу Вильсона вычислены силовые постоянные молекулы CH_2F_2 и использованы затем для определения частот колебаний $CHDF_2$ и CD_2F_2. Также вычислены теплосодержание, свободная энергия, энтропия и теплоемкость в интервале т-р 100—1000° K.

М. Ковнер

27628. **Колебательные спектры молекул и комплексных ионов в кристаллах. IX. Борная кислота. Хорниг, Плам** (Vibrational spectra of molecules and complex ions in crystals. IX. Boric acid. Hornig D. F., Plumb R. C.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 3, 637—641 (англ.)

Согласно рентгеноструктурным данным Захариасена (РЖХим, 1955, 33916), кристалл борной к-ты (I) состоит из 6-членных колец, стороны которых образуются связями O—H ... O. Однако расположение этих колец может быть упорядоченным и беспорядочным. Для выяснения этого вопроса получены ИК-спектры в области 600—3400 *см*$^{-1}$ монокристаллов и поликристаллич. пленок I при т-рах 25 и —195°. Число наблюденных частот и их отнесение к колебаниям «скелета» из тяжелых атомов водорода, подтвержденное сравнением с частотами в BF_3, согласуются с тем, что в беспорядочном кристалле молекул I существуют в формах, отличающихся свойствами симметрии и правилами отбора; в монокристалле молекулы обладают симметрией C_{3h}, а кольца — симметрией C_{6h}. Кроме того, наблюденные частоты и их отнесение согласуются с тем фактом, что частоты плоских колебаний могут проявляться в спектрах моно- и поликристаллов, а частоты неплоских колебаний — только в спектрах поликристаллов. Элементарный расчет приводит к выводу, что силовые постоянные связи O—H и взаимодействия двух соседних связей O—H равны 6,17 и — 0,099 *мдн*/A. Установленное существование порядка объясняется тем, что при его нарушении атомы водорода были бы сдвинуты с линии O ... O и переход от упорядоченной структуры к беспорядочной потребовал бы затраты энергии, равной 1,4 *ккал/моль*. Наблюдаемый в области от 20° до 150° K (Iohnston H. L., Kerr E. C., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 4783) горб на кривой теплоемкости следует объяснить не изменением структуры, а возможно, двумерной природой решетки.

М. Ковнер

27629. **О строении некоторых молекулярных соединений нитробензола. Гроссман** (Note on the structure of certain nitrobenzene addition compounds. Grossman R. F.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 5, 581—582 (англ.)

В ИК-спектрах мол. соединений $C_6H_5NO_2$ с $TiCl_4$, $AlCl_3$ и $SbCl_5$ обнаружена только одна частота нитрогруппы при 1330—1340 *см*$^{-1}$, что указывает на наличие только одной группы N=O. Автор заключает, что координация происходит через один из атомов O нитрогруппы с металлом и предлагает для изученных в-в ф-лы C_6H_5—N(=O)—O—MCl_x, причем атом O является донором электронов.

М. Дяткина

27630. **Стереохимическое исследование дикарбоновых кислот. IV. Попытка идентификации мезо- и рацемической конфигураций методом инфракрасных спектров. Шотте** (Stereochemical studies on dicarboxylic acids. IV. An attempt to indicate mesoid or racemoid contiguration by infrared absorption. Schotte Lennart), Arkiv kemi, 1956, 9, № 5, 397—405 (англ.)

Исследованы ИК-спектры высоко- (а) и низкоплавких (б) диастереомеров α-этил-α′-метил-янтарной (I) и α-этил-α′-метилглутаровой (II) к-т в области 3,4—13,5 μ. В спектрах в области поглощения C=O наблюдались следующие полосы (в μ): **Iа** — 5,91, **Iб** — 5,82 и 5,89, **IIа** — 5,82 и 5,88, **IIб** — 5.85. Сравнивая эти результаты с ранее полученными данными по спектрам *мезо*-и рацеформ производных I и II (РЖХим, 1955, 2308; 1956, 77311; 1957, 43733) автор заключает, что **Iа** и **IIб** являются *мезо*-формами, а **Iб** и **IIа** — рацемическими. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 1033.

В. Алексанян

27631. **Инфракрасные спектры и структура некоторых монооксимов хинонов. Хаджи** (Infrared spectra and structure of some quinone monoximes. Hadži D.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2725—2731 (англ.)

Исследовались ИК-спектры в области 700—3600 *см*$^{-1}$ нормальных и дейтерированных монооксимов *n*-бензо-

хинона (I), 1,4-нафтохинона (II), 1,2-нафтохинона-1-оксима (III) и 1,2-нафтохинон-2-оксима (IV). Показано, что исследованные соединения в твердом состоянии и в р-ре $CHCl_3$ имеют оксимное строение, а IV в р-ре CCl_4, по-видимому, находится в нитрозоформе. Сделано отнесение наблюденных частот в вал. кол. групп C=O (1618—1668 *см*$^{-1}$ в спектрах твердых в-в и 1632—1680 *см*$^{-1}$ в р-ре $CHCl_3$), C=N (1520—1570 *см*$^{-1}$) и N—O (975—1075 *см*$^{-1}$). Полоса 1440 *см*$^{-1}$ отнесена к деф. кол. группы O—H, полоса 2900 *см*$^{-1}$ в спектрах твердых I и II отнесена к вал. кол. ассоциированных групп O—H. И. Качкурова

27632. **О полосе 720 *см*$^{-1}$ инфракрасного спектра кристаллических длинноцепочечных соединений.** Чапман (The 720 cm.$^{-1}$ band in the infrared spectra of crystalline long-chain compounds. Chapman D.), J. Chem. Soc., 1957, Nov., 4489—4491 (англ.)

На основании обсуждения эксперим. материала выявлена корреляция между типом субъячейки длинноцепочечных кристаллов органич. соединений и расщепление полосы ~ 720 *см*$^{-1}$ ИК-спектра этих кристаллов. Указывается, что во всех случаях, когда наблюдается дублет, субъячейка имеет орторомбич. симметрию, хотя обратное не всегда верно. В случае гексагон. субъячейки имеется одна интенсивная полоса с частотой 720 *см*$^{-1}$, в случае трикл. 717 *см*$^{-1}$. Расщепление качественно объясняется тем, что, с одной стороны, симметрия кристаллич. поля орторомбич. субъячейки ниже симметрии при гексагон. субъячейке, а с другой — трикл. субъячейка, в отличие от орторомбической, содержит не две, а только одну цепочку и потому возможна только одна (а не две) составляющая для каждого основного колебания. В случае, когда оси цепочек внутри одного слоя не параллельны, можно наблюдать полосу 717 *см*$^{-1}$ и слабую добавочную 737 *см*$^{-1}$. Е. Никитин

27633. **Стереохимия производных циклогексана. Часть V. Инфракрасные спектры и конформации стереоизомерных диолов-1,2.** Кол, Джефферис (Stereochemistry of cyclohexane derivatives. Part V. Infrared spectra and conformations of stereoisomeric 1:2-diols. Cole A. R. H., Jefferies P. R.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4391—4397 (англ.)

Основываясь на значениях частот колебаний групп OH 22 диолов циклогексанового ряда, полученных из ИК-спектров, и принимая частоты 3629 и 3618 *см*$^{-1}$ за частоты колебаний свободных вторичной и третичной группы OH, разработан метод определения конформаций. Выведены следующие правила образования водородной связи (ВС): вторичные группы OH образуют ВС легче, чем третичные, а *П*-OH-группы — легче, чем *Э*-OH-группы. Рассмотрены ИК-спектры *цис*-циклогександиола-1,2 (*цис*-I), *цис*-1-метилциклогександиола-1,2 (*цис*-II), 1-этилциклогександиола-1,2, *цис*-1-изопропилциклогександиола-1,2 (*цис*-III), *цис*-2-оксиментола (*цис*-IV), *цис*-2-оксиизоментола (*цис*-V), *цис*-2-оксинеоментола (*цис*-VI), *цис*-2-оксинеоизоментола, *цис*-*П*-ментандиола-3,4 (*цис*-VII), 1-оксикарвоментола (т. пл. 49°) (VIII), 1-оксинеоизокарвоментола (т. пл. 72,5°) (IX), *транс*-I, *транс*-II, *транс*-III, *транс*-IV, *транс*-V, *транс*-VI, *транс*-VII, *транс*-VIII, *транс*-IX, 1-оксиизокарвоментола, 1-оксинеокарвоментола. В *цис*-диолах-1,2 ярко выражена ВС, так как у них одна OH-группа занимает пара-положение, а другая *Э*-положение, т. е. в любой конформации OH-группы достаточно сближены. Отсутствие ВС в *транс*-IV показывает, что группа *изо*-C_3H_7 занимает *Э*-положение вопреки энергетич. выгодности двух групп *Э*-OH и ВС. В этом случае частоты *П*-OH-*втор* и *П*-OH-*трет*-групп неразличимы. Объем группы CH_3 меньше и для *транс*-II наблюдается обратный случай (*П*-CH_3- и 2 *Э*-OH-групп), на что указывает ВС (за счет OH-*втор*-группы). Для *транс*-III обнаружены частоты свободной *трет*-, свободной *втор*- и связанной *втор*-OH-групп, что говорит о промежуточном случае, когда молекулы *транс*-III присутствуют в двух конформациях (2 *П*-OH и 2 *Э*-OH, первая не дает ВС, вторая дает). Наличие двух конформаций имеет место также у *транс*-VIII, для которого из интенсивностей поглощения для C OH- и ВС OH-групп вычислен состав смеси (80% 2 *П*-OH и 20% 2 *Э*-OH). Исходя из этого сделан вывод, что неоизоментол, очевидно, имеет конформацию: *Э*-*изо*-C_3H_7, *П*-CH_3 и *П*-OH. Конформации остальных в-в, приведенных в таблице, найдены тем же способом. Отмечено, что на образование ВС влияет взаимное отталкивание между группой OH и алкилом, что сказывается на значениях $\Delta\nu$ (ср. $\Delta\nu$ *транс*-II и *транс*-III). Высказано предположение, что пониженное значение $\Delta\nu$ для *цис*-VIII зависит от того, что *П*-1-CH_3-группа смещает H-атом *П*-3-OH-группы и тем, увеличивая длину, ослабляет силу ВС. Приведены кривые поглощения. Часть IV см. РЖХим, 1957, 57377. Н. Волькенау

27634. **Вероятность перехода при столкновениях молекул. Часть 3. Экспериментальные значения времени релаксации в метане.** Котрелл, Мартин (Transition probability in molecular encounters. Part 3. Experimental values for relaxation time in methane. Cottrell T. L., Martin P. E., Miss), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 9, 1157—1159 (англ.)

Измерено время колебательной релаксации в метане ультразвуковым методом при т-рах 30 и 60°. При давлении $p = 1$ *атм* наблюдалась область дисперсии с центром ~100 *кгц*. Время релаксации β определялось по положению точки изгиба на кривой зависимости V^2 от $\lg f/p$ (V — скорость звука, f — частота). Точность определения ~ 10%. Найдено $\beta = 1{,}7 \cdot 10^{-6}$ сек. при 30 и 60°, что согласуется с ранее опубликованными данными, согласно которым отличие β при 30 и 60° менее 10% (Eucken, Aybar, Z. phys. Chem., 1940, B46, 195), и указывает на необходимость пересмотра теории, дающей сильную температурную зависимость β. Часть 2 см. РЖХим, 1857, 65516. Т. Бирштейн

27635. **Сверхтонкая структура вращательного перехода $I = 3 \rightarrow 4$ молекулы CH_3J^{127}.** Осипов Б. Д., Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 1, 94—95

С помощью радиоспектроскопа с электрич. мол. модуляцией в диапазоне 60 *кМгц* измерены частоты 14 линий сверхтонкой структуры перехода $I = 3 \rightarrow 4$ в CH_3J^{127}. Измеренные частоты в пределах точности измерений ± 200 *кгц* согласуются с рассчитанными при $B = 7501{,}31$ *Мгц*; $D_J = 7{,}95$ *кгц*; $D_{Jk} = 99{,}4$ *кгц*; $eQq = -1934$ *Мгц*. Т. Бирштейн

27636. **Штарк-эффект во вращательных спектрах молекул типа асимметричного волчка при наличии квадрупольной связи (случай $\mu\varepsilon \approx eQq$).** Земсков Е. М., Веселаго В. Г. Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 2, 183—186

Рассмотрен эффект Штарка во вращательных спектрах молекул типа асимметричного волчка при наличии квадрупольного взаимодействия одного порядка со штарковским. Исследован случай $J = 1$. Полная матрица возмущений, представляющая сумму штарковского и квадрупольного взаимодействия, в представлении $JM_J IM_I$ распадается на 6 субматриц, по 2 1-го, 2-го и 3-го порядков. Симметрия матрицы соответствует вырождению по знаку $M_F = M_J + M_I$, т. е. каждый из получающихся шести подуровней дважды вырожден. Вычислены поправки к энергии подуровней и соответствующие волновые функции. При лю-

бом соотношении величин штарковского и квадрупольного взаимодействий подуровни не пересекаются между собой. С помощью найденных волновых функций вычислены относительные интенсивности компонент трех возможных переходов $J = 0 \rightarrow 1$ асимметричного волчка. Для переходов на линейный подуровень интенсивности переходов равны нулю.

Т. Бирштейн

27637. **Определение потенциального барьера и структуры молекул метилмеркаптана из микроволнового спектра.** Кодзима, Нисикава (Potential barrier and molecular structure of methyl mercaptan from its microwave spectra. Kojima Takeshi, Nishikawa Tetsuji), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 6, 680—686 (англ.)

С помощью спектрометра со штарковской модуляцией в диапазоне 14—29 *kМгц* исследован спектр CH_3SH. Наблюдалось ~140 линий. Три слабые серии линий связаны с переходами типа $\Delta J = 0$, $\Delta K = \pm 1$, одна — из серий в возбужденном состоянии крутильных колебаний. Идентифицировано 7 линий переходов $\Delta J = \pm 1$, $\Delta K = \pm 1$ с $J \leqslant 9$; линия $J = 0 \rightarrow 1$, $K = 0 \rightarrow 0$ и 6 линий переходов между уровнями K-дублетов $\Delta J = 0$, $\Delta K = 0$ с $J = 5$—10, $K = 1$. Высота барьера внутреннего вращения определялась посредством анализа линий $\Delta J = \pm 1$, $\Delta K = \pm 1$: Получено значение 444 *см*$^{-1}$. Наблюдались также две серии линий $K\mu n = 0, 1, 1 \leftarrow$ $\leftarrow 1, 1, 1$ и $3—1, 1 \leftarrow 2, —1, 1$ с началом серий при 32 и 33,82 *кМгц* соответственно, положение которых подтверждает найденное значение высоты барьера. С указанным значением согласуется также колебательная тонкая структура перехода $J = 0 \rightarrow 1$, $K = 0 \rightarrow 0$ в молекулах $C^{12}H_3S^{32}H$ и $C^{13}H_3S^{32}H$, анализ которой проведен по ранее предложенному методу (РЖХим, 1957, 53716). Для определения параметров молекулы CH_3SH исследована тонкая структура перехода $J = 0 \rightarrow 1$, $K = 0 \rightarrow 0$ в CH_3SD и исправлена ранее предложенная идентификация (РЖХим, 1955, 48299). Найден угол между связью CS и осью метильной группы $2° 0' \pm 30'$. Остальные параметры молекул: d_{SH} $1{,}336 \pm 0{,}01$ A; d_{SC} $1{,}819 \pm 0{,}05$ A; d_{CH} $1{,}091 \pm 0{,}01$ A $<$ CSH $96° 30' \pm 1'$. $<$ HCH $109° 45' \pm 30'$. Авторы произвели расчет потенциального барьера внутреннего вращения на основе модифицированной теории (Lassettre E. N., Dean L. B., Jr, J. Chem. Phys., 1949, 17, 317), учитывающей квадруполь-квадрупольные и квадруполь-дипольные взаимодействия связей, и получили 490 *см*$^{-1}$ для указанной структуры молекул. По эффекту Штарка найдено для компонент дипольного момента, параллельных и перпендикулярных оси CH_3: $\mu_{\parallel}$ $1{,}35 \pm 0{,}005$ D, $\mu_{\perp}$ $0{,}64 \pm$ $\pm 0{,}05$ D.

Т. Бирштейн

27638. **Сверхтонкая структура микроволнового спектра воды. I. Квадруполное взаимодействие в дейтерированной воде.** Познер (Hyperfine structure in the microwave spectrum of water. I. Quadrupole coupling in deuterated water. Posener D. W.), Austral. J. Phys., 1957, 10, № 2, 276—285 (англ.)

С помощью спектрометра со штарковской модуляцией исследована сверхтонкая структура перехода $2_2 \rightarrow 2_{20}$ в HDO и $2_{20} \rightarrow 3_{13}$ в D_2O. В случае D_2O спектр хорошо согласуется с предположением о цилиндрич. симметрии градиента электрич. поля q относительно связи OD. Найдена постоянная квадрупольного взаимодействия дейтерона в направлении связи $(eq\,Q)_{OD} =$ $= 353 \pm 4$ *кгц* и $q_{OD} = (1{,}78 \pm 0{,}02) \cdot 10^{15}$ CGSE. Значение q_{OD} должно быть одинаково для D_2O и HDO, однако рассчитанная по спектр у D_2O сверхтонкая структура перехода в HDO плохо согласуется с наблюдаемой. По-видимому, причиной этого является пренебрежение магнитными взаимодействиями, существенными для HDO.

Т. Бирштейн

27639. **Микроволновый спектр BrCN и зависимость постоянной квадрупольного взаимодействия от колебательного состояния.** Ока, Хиракава (Microwave spectrum of BrCN and dependence of quadrupole coupling constant on the vibrational state. Oka Takeshi, Hirakawa Hiromasa), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 7, 820—823 (англ.)

Исследована сверхтонкая структура переходов $J = 0 \rightarrow 1$ и $J = 1 \rightarrow 2$ в $Br^{79}CN$ и $Br^{81}CN$ в колебательных состояниях (0, 0, 0), (1, 0, 0) и (0, 2°, 0). Наблюдаемая структура в основном обусловлена квадрупольным моментом ядра Br, и лишь в отдельных случаях разрешалась сверхтонкая структура, обусловленная квадрупольным моментом N^{14}. Найдено $eqQ(N^{14}) =$ $= -3{,}89$ *Мгц*. Найдены значения вращательных постоянных и постоянных квадрупольного взаимодействия в различных колебательных состояниях: $eqQ(Br^{79})$ (в *Мгц*, первое число из перехода $J = 0 \rightarrow 1$; второе из $J = 0 \rightarrow 2$): (0, 0, 0) $685{,}6 \pm 0{,}4$; $685{,}3 \pm 0{,}8$; (1, 0, 0) $687{,}9 \pm 0{,}6$; $689{,}1 \pm 0{,}7$; (0, 2°, 0) $681{,}6 \pm 0{,}7$; $680{,}2 \pm 0{,}9$; $eqQ(Br^{81})$: (0, 0, 0) $572{,}8 \pm 0{,}2$; $572{,}7 \pm 0{,}6$; (1, 0, 0) $576{,}1 \pm 0{,}9$; $574{,}2 \pm 0{,}7$; (0, 2°, 0) $568{,}9 \pm 1{,}5$; $567{,}3 \pm 1{,}5$. Увеличение eqQ в возбужденном состоянии вал. кол. $v_1 = 1$ объясняется уменьшением двойного характера связи Br — C при удлинении. Эксперим. значение $(eqQ)_{v_1}/(eqQ)_0 = 1{,}0026 - 1{,}0058$ при $v_1 = 1$ хорошо согласуется с рассчитанным по изменению момента инерции $q_{v_1}/q_0 = 1{,}0044$. Уменьшение eqQ в состоянии колебаний изгиба $\nu_2 = 2$ связано с изменением компоненты z тензора q.

Т. Бирштейн

27640. **Эффект Зеемана в квадрупольном спектре хлоратов натрия, калия и бария.** Зелдс, Ливингстон (Zeeman effect on the quadrupole spectra of sodium, potassium, and barium chlorates. Zeldes Henry, Livingston Ralph), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 5, 1102—1106 (англ.)

С помощью описанной ранее эксперим. установки (РЖХим, 1958, 10345) изучена ориентация главных осей тензора градиента электрич. поля и величина параметра асимметрии в $NaClO_3$, $KClO_3$ и $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$. В каждом из хлоратов элементарная ячейка содержит более одной молекулы, однако атомы хлора кристаллографически эквивалентны, так что квадрупольный спектр состоит из одной линии для Cl^{35} $(\pm {}^1/_2 \leftrightarrow \pm {}^3/_2)$. При наличии внешнего магнитного поля число зеемановских компонент зависит от структуры кристалла и угла Θ, образованного осью z тензора градиента электрич. поля и направлением внешнего поля. В хлорате натрия, ввиду куб. симметрии кристалла при 4 молекулах в элементарной ячейке, параметр асимметрии $\eta = 0$. При направлении магнитного поля по четверной оси кристалла число зеемановских компонент равно 3, по тройной оси 8, по двойной 6. Это используется авторами для определения ориентации в магнитном поле кристаллов $KClO_3$ и $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$, склеенных с кристаллом $NaClO_3$. Из величины расщепления зеемановских компонент при $\Theta = 54{,}73°$ в $KClO_3$ найден параметр асимметрии $\eta = 0{,}006$. Ось z перпендикулярна кристаллографич. оси b, образуя с осью a угол $52{,}1 \pm 0{,}5°$. Ширина линии 0,29 *кгц*. Малая величина η ставит под сомнение значительную деформацию аниона ClO_3^-, следующую из данных по длинам связей Cl — O. В $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ $\eta = 0{,}05$. Ось z образует с осью b угол 48°, с осью a $30 \pm 3°$. Структурные данные по длинам связей Cl — O согласуются с величиной η.

В. Бендерский

27641. **Спектры поглощения электронного спинового резонанса некоторых органических радикалов.** Лу-

пинский (Electron spin resonance absorption spectra of some organic free radicals. Lupinski J. H.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 6, 1766 (англ.)

Сообщается, что наблюденную сверхтонкую структуру электронного резонанса в свободном радикале трифенилметила удается интерпретировать при следующих значениях констант a связи неспаренного электрона и протонов: a_0/a_m (или a_m/a_0) ≈ 2, $a_p \ll a_0$ и a_m индексы o, p, m отличают протоны в орто-, мета- и пара-положениях. При указанных значениях констант должны наблюдаться 19 линий с интенсивностями 1, 6, 21, 56, 120, 216, 336, 456, 546, 580 ... (левая часть спектра и центральная линия). Спектр свободного радикала дифенилнитроксида состоит из 35 линий, интенсивности которых хорошо объясняются при значениях констант: a_0/a_m (или a_m/a_0) ≈ 2, $a_p \approx 0$. Протоны расщепляют линию на 13 компонент, каждая из которых расщепляется на триплет под влиянием ядра N^{14} (со спином I) — всего 39 линий; часть линий, по-видимому, перекрывается. Чтобы выяснить a_0/a_m или $a_m/a_0 \approx 2$ следует провести опыты с орто- или пара-замещенными производными радикалов. К. Валиев

27642. **Отрицательные спиновые плотности в ароматических радикалах. Мак-Коннелл, Чеснат** (Negative spin densities in aromatic radicals. McConnell Harden M., Chesnut Donald B.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 4, 984—985 (англ.)

Уточняется смысл величины ρ_N в ф-ле сверхтонкой структуры сигнала электронного парамагнитного резонанса (РЖХим, 1956, 77323, 1957, 40332): $a_N = Q\rho_N$ (1). Величина ρ_N является математич. ожиданием оператора плотности некомпенсированного спина у N-го ароматич. атома. На основе квантовомеханич. расчетов свободных радикалов трифенилметила (I) и перинафтенила (II) показывается, что ρ_N может принимать как положительные, так и отрицательные значения, подставка которых в ф-лу (1) приводит к удовлетворительному согласию, с экспериментом. Тем самым отпадает возражение (РЖХим, 1957, 76596) против пригодности ф-лы (1) в случае электронного парамагнитного резонанса в радикалах **I** и **II**. Отмечается, что отрицательные значения ρ_N в теории валентных связей появляются уже в нулевом приближении, а в методе МО — при учете взаимодействия основной и возбужденных конфигураций. В последнем случае отрицательные значения ρ_N наиболее вероятны для тех ароматич. атомов, для которых в основной конфигурации $\rho_N = 0$. Т. Ребане

27643. **Анализ высокоразрешенных спектров ядерного магнитного резонанса. Андерсон, Мак-Коннелл** (Analysis of high-resolution NMR spectra. Anderson Weston, McConnell Harden M.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 6, 1496—1504 (англ.)

Выясняется возможность применения метода моментов, довольно широко используемого при анализе формы линий электронного магнитного резонанса в кристаллах, для интерпретации высокоразрешенных спектров ядерного магнитного резонанса в жидкостях. В последнем случае наблюдаемый спектр можно интерпретировать с помощью гамильтониана $H_c = -\hbar\{\Sigma_i \omega_i I_{iz} + \Sigma_{i<j} J_{ij} I_i I_j\}$, где J_{ij} — константа спин-спиновой связи ядер i и j, обладающих соответственно спинами I_i и I_j; ω_i — частота ядерного резонанса на ядре i в отсутствие связи между ядрами; при этом определяются частоты ω_i, различные для каждого из ядер из-за хим. смещения, и константы J_{ij}. Однако прямое решение задачи о собственных значениях гамильтониана H_c в случае больших молекул сталкивается с вычислительными трудностями, заключающимися обычно в решении векового ур-ния высокого порядка. Автор показал, что в этом случае метод моментов окажется очень полезным, причем, в простых случаях этим методом можно найти значения ω_i и J_{ij} непосредственно, а в случае сложных молекул использование метода моментов облегчает решение векового ур-ния для молекулы. В сложной молекуле можно различить группы ядер A, B ... такие, что переходы между состояниями ядер группы A образуют в спектре отдельный мультиплет a, переходы для ядер группы B — мультиплет b и т. д. Показано, что такое разделение возможно при условии: $\lambda_{im}^{AB} = |\omega_i^A - \omega_m^B| / |J_{im}^{AB}| \gg 1$ (верхний индекс показывает группу, к которой принадлежит ядро). Момент порядка τ для мультиплета определяется по ур-нию $\langle(\omega^a)^\tau\rangle = \Sigma_{mn}(\omega_{mn}{}^a)^\tau L_{mn}{}^a / \Sigma_{mn} L_{mn}{}^a$. $\omega_{mn}{}^a$ — наблюдаемая частота линии в мультиплете, $L_{mn}{}^a$ — ее интенсивность (площадь под линией поглощения, или при равенстве ширины всех линий — ее высота). С другой стороны, момент $\langle(\omega^a)^\tau\rangle$ может быть вычислен методом диагональных сумм (при этом не требуется знать уровни энергии системы), причем выражения для этих моментов будут зависеть от искомых ω_i и J_{ij}. Для спектра молекулы с одной группой ядер A получено $\langle\Delta\omega^a\rangle = 0$. $\langle(\Delta\omega^a)^2\rangle = N_A{}^{-1}\Sigma_i(\Delta\omega_i{}^A)^2$, $\langle(\Delta\omega^a)^3\rangle = N_A{}^{-1}\Sigma_i(\Delta\omega_i{}^A)^3$, $\langle(\Delta\omega_i{}^a)^4\rangle = N_A{}^{-1}\{\Sigma_i(\Delta\omega_i{}^A)^4 + {}^2/_3 I^A(I^A+1)\Sigma_{i<j}(\Delta\omega_i - \Delta\omega_j)^2(J_{ij}{}^{AA})^2\}$, где $\Delta\omega_i{}^A = \omega_i{}^A - \langle\omega^a\rangle$. Рассмотрен случай одного мультиплета линий, создаваемого двумя химически неэквивалентными группами ядер; здесь получены прямые соотношения, определяющие ω_i и J_{ij} через измеренные моменты. Этот случай осуществлен в опытах на одихлорбензоле, который имеет 2 группы (по 2 ядра) неэквивалентных протонов. В случае одного мультиплета и трех химически неэквивалентных групп ядер в молекуле можно найти хим. смещения ядер, поскольку первые 3 момента (вычисленные) для одного мультиплета не содержат констант J_{ij} и дают 3 ур-ния. Решения этих ур-ний даны графически для случаев: $N_1 = N_2 = N_3$, $2N_1 = 2N_2 = N_3$, $2N_1 = N_2 = N_3$ (N — число ядер в химически неэквивалентной группе молекулы). Получены ф-лы для первых четырех моментов в случае молекулы с двумя группами A и B, дающей 2 мультиплета в спектре: a и b. Рассматривается вопрос о разделении групп A, B ... на подгруппы и о соответственном разделении мультиплетов a, b ... Показано, что такое разделение полезно при наличии элементов симметрии внутри групп A, B ... молекулы. Обсуждается вопрос о погрешностях в измеренных значениях моментов, зависящих от условий измерения (напр., эффекта насыщения). К. Валиев

27644. **Спектры магнитного резонанса протонов и ядер азота и структура нитрамида и нитроуретана. Рей, Огг** (Proton and nitrogen magnetic resonance spectra and structure of nitramide and nitrourethane. Ray James D., Ogg Richard A., Jr), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 6, 1452—1454 (англ.)

Наблюдался протонный резонанс в жидком уретане при т-ре 60°. Спектр состоит из ряда узких линий протонного резонанса этиловой группы и значительно более широкой линии от протонов группы NH_2. При насыщении резонанса на ядрах N^{14} (опыты с двойным резонансом) широкая линия протонного резонанса заметно сужается; это показывает, что ее ширина определяется квадрупольными взаимодействиями ядер

N^{14}. Для нитроуретана и нитрамида в эфире, помимо линий от протонов этиловой группы и эфира, наблюдаются линии от протонов N — H, настолько широкие, что насыщение резонанса на ядрах N^{14} их уже не сужает. Это показывает, что протон связан с атомом N, а связь с атомом кислорода исключается. Судя по ширине линии, квадрупольная связь ядер N^{14} (следовательно, и релаксация) последовательно возрастает при переходе от уретана к нитрамиду и нитроуретану. Между тем резонанс на ядрах N^{14} в уретане не удалось наблюдать, по-видимому, из-за большой ширины линии, тогда как в нитроуретане и нитрамиде эти линии наблюдаются. Очевидно, эти наблюденные линии обязаны ядру азота из группы NO_2; такой группы в уретане нет, и линия не наблюдается.

К. Валиев

27645. Приготовление безводного аммиака и изучение его с помощью протонного магнитного резонанса. Огг, Рей (Preparation and proton magnetic resonance studies of anhydrous ammonia. Ogg Richard A., Jr, Ray James D.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1515—1516 (англ.)

Сравнение ширины линии протонного резонанса в безводн. и очищ. от примесей Na аммиаке с естественным отношением изотопов N^{14} и N^{15}, с шириной линии от обогащенного изотопом N^{15} (до 99,8%) аммиака показывает, что ширина линии протонного резонанса в безводном $N^{14}H_3$ обусловлена квадрупольной релаксацией ядер N^{14}. В $N^{14}H_3$ наблюдались три широкие линии (интервал между соседними линиями равен 46±2 *гц*), тогда как в $N^{15}H_3$ — 2 очень узкие линии, разделенные интервалом 64±2 *гц*. В $N^{14}H_3$ наблюдаются также 2 маленьких пика, возникшие под влиянием спинов ядер N^{15}. Наблюдение относительно большой ширины линий протонного резонанса в $N^{14}H_3$ не согласуется с данными, приведенными Робертсом (РЖХим, 1958, 155). Описан новый метод приготовления безводн., очищ. от примесей Na, аммиака.

К. Валиев

27646. Экспериментальное подтверждение нелинейной связи между интенсивностью ультразвука и числом наблюдаемых дифракционных спектров. Самал (Experimental evidence of nonlinear relation berween spectral number and ultrasonic intensity. Samal K.), Acustica, 1957, 7, № 4, 251—252 (англ.; рез. нем., франц.)

Экспериментально изучена связь между интенсивностью ультразвука (частота $f = 5$ *Мгц*) и числом (порядком n) дифракционных спектров, возникающих при прохождении светового луча через жидкость, в которой распространяется проходящая ультразвуковая волна. Показана нелинейность зависимости n от интенсивности ультразвука (I). На основании экспериментально установленной зависимости между n и I для CCl_4, C_6H_6 и CS_2 определены коэф. поглощения звука α. Найденные величины $\alpha/f^2 \cdot 10^{17}$ (для C_6H_6 808, CS_2 5920, CCl_4 424) удовлетворительно согласуются с аналогичными величинами, определенными другими методами.

Б. Кудрявцев

27647 П. Использование рефрактометрии для количественной характеристики трансвлияния. Бацанов С. С., Ручкин Е. Д., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 11, 2553—2561

Измерена дисперсия показателей преломления и плотности ряда комплексных соединений Pt и Ni. По экстраполированным на бесконечную длину волны показателям преломления вычислены молекулярные и координатные рефракции (Р). Вычитанием инкрементов рефракции Pt и Ni определены Р аддендов, подвергнувшихся транс-влиянию. Отношения этих величин к собственным значениям Р аддендов, названные коэф. подвижности, показывают закономерное увеличение по мере увеличения транс-активности аддендa. Вскоре значение рефракционного эффекта транс-влияния этилена требует признания наличия на центральном атоме соответствующего комплекса отрицательного заряда. Рефрактометрич. данные позволяют наметить также последовательность атомов «поддаваться» трансвлиянию: $NH_3 > Cl > NO_2 > CNS$. Рефрактометрич. исследование показало, что при обезвоживании $K_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O$ происходит вращение групп CN. Часть I см. РЖХим, 1958, 16819.

С. Бацанов

27648. Релеевское рассеяние света растворами в области полосы поглощения. Овандер Л. Н., Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 3, 221—226

Рассматривается релеевское рассеяние света в р-рах в области полосы поглощения на основе модели, применявшейся ранее (РЖФиз, 1958, 6926). На основании дифференциального ур-ния для амплитуды вероятности — $i\hbar \dot{b}_n = \Sigma_m H_{nm} b_m \exp[i(E_m - E_n)t/\hbar]$ (где b_n — амплитуда вероятности состояния n, E_n — энергия этого состояния, H_{nm} — матричные элементы возмущения) составлены ур-ния для начального, промежуточного и конечного состояний. Решением этих ур-ний показывается, что ширина энергетич. уровня системы представляет собой сумму естественной ширины, обусловленной взаимодействием с излучением, и ширины, связанной с наличием безызлучательных переходов. Исследование решений дифференциальных ур-ний приводит к заключению, что интенсивность рассеянного света меняется с изменением частоты падающего света пропорционально ординате полосы поглощения и что возможно температурное и примесное тушение. Форма линии рассеянного света совпадает с формой возбуждающей линии.

В. Коряжкин

27649. Поляризуемость молекул. Кажущаяся анизотропия метана и других квазисферических молекул. Ле-Февр, Ле-Февр, Рао (Molecular polarisability. The apparent anisotropy of methane and other quasi-spherical molecules. LeFèvre C. G., (Mrs.), Le Fèvre R. J. W., Rao D. A. A. S. Narayana), J. Chem. Soc., 1956, March, 708—713 (англ.)

Исследованы причины, обусловливающие кажущуюся анизотропию тетраэдрич. молекул типа CX_4. Пользуясь методом, ранее примененным при вычислении атомной поляризации (РЖХим, 1955, 20609; 1956, 12157), авторы получили следующее выражение для мол. постоянной Керра тетраэдрич. молекул ${}_mK = 16\pi N/45\,[\mu^2(a-b)/18K_{\delta} + 2\mu e/9kk_{\delta}(da/dr - db/dr)]$, где a и b — соответственно продольная и поперечная поляризуемость связи C — X, k и k_{δ} — силовые постоянные вал. и деф. кол. Сравнение вычисленных значений ${}_mK$ с опытными показывает, что для их согласия необходимо, чтобы величина $(da/ar - db/dr)$ была бы на 2—3 порядка больше величины da/dr. Исследован эффект Керра в CBr_4. Показано, что зависимость его величины от напряжения поля подчиняется закону Керра. Впервые определены для CBr_4 значения величины ${}_{\infty}P_2$ (38,6 *см*^{3}) и ${}_{\infty}({}_mK_1)$ $(7{,}30 \cdot 10^{-12})$.

В. Алексанян

27650. Время релаксации и природа ориентирующихся единиц. Мурти (Relaxation time and nature of the orienting unit. Murty C. R. K.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 8, B334—B336 (англ.)

Измерена комплексная диэлектрич. постоянная р-ров фенола (I), *о*-(II) и *п*-хлорофенола (III), анилина (IV) и бензилового спирта (V) в бензоле при 9515 *Мгц* и 30°. Определены дипольные моменты μ и времена релаксации молекул τ, равные соответственно для I — V μ (*D*): 1,46; 1,24; 1,82; 1,32; 1,59; τ (× 10^{12} сек.) 7,4; 4,8; 11,9; 3,0; 4,7. Различие τ для

I—III свидетельствует, что вращающимися единицами являются не группы OH, а молекулы в целом. По ур-нию Дебая вычислены радиусы ориентирующихся единиц при значении вязкости η и 0,36 η. Проведен анализ ранее опубликованных эксперим. данных по временам релаксации гомологич. ряда спиртов в разб. р-рах и жидком состоянии.
Т. Бирштейн

27651. **Обоснование уравнения Хигаси для быстрого определения дипольного момента в растворе.** Кришна, Сривастава (Range of validity of Higashi's equation for a quick determination of dipole moment in solution. Krishna Bal, Srivastava K. K.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 4, 835—837 (англ.)

Методом биений (приводится краткое описание аппаратуры) определены в бензоле дипольные моменты (μ) хлорбензола, нитробензола, *о*-дихлорбензола, метилендихлорида, этилендихлорида и этилендибромида. Для расчета применено ур-ние Хигаси $\mu = \beta(d\varepsilon_{12}/df_2)^{1/2}$, где ε_{12} — диэлектрич. проницаемость р-ра, f_2 — мол. доля растворенного в-ва, β — постоянная, характерная для р-рителя. Для бензола β = 0,828. Ур-ние дает линейную зависимость диэлектрич. проницаемости р-ра от мол. доли растворенного в-ва. Полученные μ достаточно хорошо совпадают с μ, измеренными другими авторами, за исключением этилендихлорида и этилендибромида, имеющих заторможенное вращение.
М. Луферова

27652. **Дипольные моменты $ZrCl_4$, $ZrBr_4$ и $TiCl_4$ в диоксане.** Осипов О. А., Клетеник Ю. Б., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 10, 2406—2409

Из концентрационной зависимости диэлектрич. проницаемости и плотности при 20° в диоксане определены дипольные моменты (μ) в *D* следующих соединений: $ZrCl_4$ 5,94; $TiCl_4$ 3,48 и $ZrBr_4$ 4,68. Большие μ указывают на взаимодействие галогенидов с диоксаном с образованием комплексных соединений и на сильно полярную донорноакцепторную связь между атомом металла и кислородом диоксана. Выделены и описаны комплексные соединения: $ZrCl_4 \cdot 2C_4H_8O_2$; $TiCl_4 \cdot 2C_4H_8O_2$ и $ZrBr_4 \cdot 2C_4H_8O_2$. Сопоставление полученных μ с μ для галогенидов Si, Ge и Sn показывает, что прочность комплексных соединений тетрагалогенидов элементов IV группы растет с увеличением ковалентного радиуса центрального атома.
М. Луферова

27653. **Дипольные моменты тризамещенных бензолов. Часть III.** Нарасимха-Рао (Dipole moments of tri-substituted benzenes. Part III. Narasimha Rao D. V. G. L), Indian J. Phys., 1957, **31**, № 6, 334 (англ.)

В продолжение предыдущей работы (часть II, РЖХим, 1957, 68213) по тризамещенным бензолам приведена таблица для четырех других тризамещенных бензолов. Измерения были проведены для бензольных р-ров при 30°. Вычисленные дипольные моменты μ удовлетворительно согласуются с наблюденными (первая цифра наблюденная, вторая вычисленная): для 2-нитро-*м*-ксилола 3,39; 3,40; 2-нитро-*n*-ксилола 4,06; 4,08; 4-нитро-*о*-ксилола 4,82; 4,67; 4-нитро-*м*-ксилола 4,40; 4,34.
Е. Макушева

27654. **Дипольные моменты солей жирных кислот с додециламином.** Сираи (Dipole moment of fatty acid salts of dodecylamine. Shirai Michio), Scient. Papers Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo, 1956, **6**, № 2, 147—151 (англ.)

Методом резонанса при 30° в бензоле определены дипольные моменты (μ) в *D* следующих соединений додециламмония: формиата (I) 1,78; ацетата (II) 2,24; *н*-пропионата (III) 1,79 и *н*-бутирата (IV) 1,32. Значительная ориентационная поляризация (P_{op}) и невысокие величины μ при низких конц-иях указывают на существование ионных диполей и их ассоциацию. Наклон кривых зависимости *P* (ор.) от конц-ии для II, III и IV тем больше, чем длиннее углеводородная цепь. Ассоциация возникает вследствие взаимодействия диполей и взаимодействия между углеводородными цепями. Это подтверждается почти горизонтальным ходом кривой для I.
М. Луферова

27655. **Дипольные моменты и электронные структуры некоторых производных азулена.** Курита, Кубо (The dipole moments and electronic structures of some azulene derivatives. Kurita Yukio, Kubo Masaji), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 20, 5460—5463 (англ.)

Методом биений в разб. р-рах бензола определены дипольные моменты (μ в *D*, в скобках т-ра в °C) производных азулена: 2-хлоразулена (I) (35) 2,69; 2-аминоазулена (II) (30) 2,09; 2-цианазулена (III) (25) 5,68; 6-бром-2-аминоазулена (25) 3,72; 2-ацетиламиноазулена (30) 3,26; 1,3-диэтоксикарбонилазулена (30) 1,72; 2-хлор-1-азоазулена (35) 4,47; 2,6-дихлор-1-азоазулена (30) 3,25; 1,3-диазоазулена · H_2O (IV) (25) 4,39; 1-оксоазулан-2-она (V) (30) 5,64; 1-азоазулан-2-она (VI) (30) 2,73. Как и μ азулена, μ связи C — Cl I направлен вдоль оси, соединяющей два атома углерода в 2- и 6-положениях, что подтверждает правильность предсказания на основании расчета методом МО. Ненасыщ. 7-членное кольцо ведет себя как донор электрона, а ненасыщ. 5-членное,— как акцептор. Сравнение μ (опытн.) с μ (рассч.) для II указывает на отсутствие иминной формы II, что подтверждается изучением ИК-спектров. Взаимодействие ненасыщ. кольца с присоединенным к нему атомом или группой выражается μ мезомерными, подсчитанными для I, 6-бромазулена, II и III. Большой мезомерный μ аминогруппы объясняется резонансом гуанидинового типа. Для IV μ (опытн.) совпадает с μ (рассч.), если считать, что IV представляет моногидрат с параллельно направленными составляющими моментами. Большой μ V объясняется резонансом полярных структур. VI, возможно, образует межмолекулярные водородные связи. Образование димеров, имеющих незначительные μ, ведет к понижению μ VI по сравнению с одномерными молекулами.
М. Луферова

27656. **Магнитная восприимчивость NpF_6.** Уэйнсток, Мам (Magnetic susceptibility of NpF_6. Weinstock Bernard, Malm John G.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 2, 594—595 (англ.)

Исследована магнитная восприимчивость NpF_6 при различных т-рах. Найденные значения восприимчивости значительно меньше измеренных для Np(6+) в $NaNpO_2 \cdot (CH_3COO)_3$ и вычисленных для чисто спинового и спин-орбитального магнетизма одного холостого 5*f*-электрона. Предполагается, что в NpF_6 (кристаллич. поле куб. симметрии) расщепление уровней за счет кристаллич. поля и спин-орбитального расщепления имеет приблизительно одинаковый порядок, т. е. осуществляется случай, при котором, согласно литературным данным, следует ожидать наиболее низких значений восприимчивости (РЖХим, 1955, 3339).
В. Алексанян

27657. **Магнетохимическое изучение сиднонов.** Мацунага (Magnetochemical study of sydnones. Matsunaga Yoshio), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 3, 227—230 (англ.)

С целью выявления ароматич. характера кольца сиднона (I) определена методом Гуи мол. магнитная восприимчивость ($-\chi_M \cdot 10^6$) соединений: N-фенилсиднона 87,6; N-*n*-толилсиднона 98,0; N-*n*-метоксифенилсиднона 104,2; N-*n*-хлорфенилсиднона 101,8, N-*м*-нитрофенилсиднона 94,9; N-*n*-нитрофенилсиднона 94,9; N-β-нафтилсиднона 125,8; N-бензилсиднона 100,1;

N-фенил-С-бромсиднона 111,1 (II); N-фенил-С-йодсиднона 123,6 (III); N-фенил-С-хлормеркурсиднона 150,1; *бис*-(N-фенилсиднонил-С-)меркур (IV) 200,3. Пренебрегая незначительным влиянием на мол. восприимчивость сопряжения между арил- и сиднонилгруппами, $-\chi_м \cdot 10^6$ незамещ. I найдена равной 38,7, изотропная часть, определенная методом Грей-Крукшанка (Gray F. W. and Gruickshank I. H., Trans. Faraday Soc., 1935, 31, 1491), равна 24,57. Сравнивая экзальтацию мол. восприимчивости I (14,1) с близкими по величине экзальтациями фурана и пиррола и их изоэлектронные структуры, автор допускает для I ароматич. характер того же порядка, что у колец фурана и пиррола. Наблюденные $\chi_м$ для II, III и IV совпадают с рассчитанными данными, сделанными с учетом $\chi_м$ для I. М. Луферова

27658. О фотомагнетизме и фотохромии. I. Кортюм, Литман. II. Кортюм, Литман, Тейлаккер (Über Photomagnetismus und Photochromie. I. Kortüm G., Littmann G. II. Kortüm G., Littmann G., Theilacker W.), Z. Naturforsch., 1957, 12a, № 5, 395—401; 401—404 (нем.)

I. Методом магнитных весов подтверждены опыты по фотомагнетизму р-ра флуоресцеина в глицерине (переход флуоресцеина в парамагнитное состояние под воздействием света). Аналогичный эффект наблюдается и при облучении светом акридинового оранжевого, растворенного в глицерине при низких т-рах (от −60 до −180°). Подробно описаны установка, методика проведения эксперимента и возможные источники ошибок.

II. При облучении светом при низких т-рах (−60°) р-ров производных дегидродиантрона: 1,2,7′,8′-дибензодегидродиантрона (I) и 1,3,6′,8′-тетраметилдегидродиантрона (II) — последние переходят в окрашенное (фотохромное) состояние, характеризуемое ростом магнитной восприимчивости. При выключении света окраска I быстро исчезает, а окраска II сохраняется в течение нескольких часов. В твердом состоянии I и II не окрашиваются, но, будучи окрашены в р-ре и заморожены, сохраняют свою окраску в течение многих часов без заметных изменений. Длительное сохранение окраски и невозможность перехода в фотохромное состояние твердых в-в свидетельствует о том, что природа фотохромии отлична от обычной фосфоресценции органич. в-в. По мнению авторов, в данном случае происходит переход молекул в состояние двойных радикалов. Э. Казбеков

27659. О возможности спектроскопического определения разностей энергий поворотных изомеров сложных молекул. Пентин Ю. А., Татаевский В. М., Ж. физ. хим., 1957, 31, № 8, 1830—1838 (рез. англ.)

Рассмотрена теория о возможности определения разностей энергий (ΔU) всех поворотных изомеров сложных молекул по данным о температурной зависимости отношения интенсивностей двух спектральных линий (I_α и I_β), когда каждая из этих линий относится сразу к нескольким изомерам (как, напр., в случае галоидных алкилов). Принято, что группа изомеров α включает j изомеров, а группа β — l изомеров. Выведено ур-ние: $I_\alpha/I_\beta = B_{11}^{\alpha\beta} \exp(-\Delta U_{11}^{\alpha\beta}/RT)\{[g_1^\alpha + g_2^\alpha B_{21}^\alpha \exp\cdot(-\Delta U_{21}^\alpha/RT) + \ldots + g_j^\alpha B_{j1}^\alpha \exp(-\Delta U_{j1}^\alpha/RT)]/[g_1^\beta + g_2^\beta B_{21}^\beta \exp(-\Delta U_{21}^\beta/RT) + \ldots + g_l^\beta B_l^\beta \exp(-\Delta U_l^\beta/RT)]\}$ (1), содержащее миним. число постоянных, подлежащих определению. Здесь g — статистич. веса изомеров, а B — постоянные, включающие отношение нулевых интенсивностей и энтропийный член. Показано, что решая систему $2(j+l)-2$ ур-ний вида (1), принципиально возможно определить все значения ΔU_{nm}. Выяснен физ. смысл определяемых обычно в таких случаях эффективных значений ΔU поворотных изомеров. Ю. Пентин

27660. Алициклические соединения с четвертичным атомом углерода. VI. Поворотная изомерия 2-этоксикарбонил-1-оксациклопропан-*спиро*-цикланов. Шюрдоглу, Матьё, Дельсемм (Composés alicycliques à carbone quaternaire. VI. Isomérie de rotation des 2-éthoxycarbonyl-1-oxacyclopropane-spiro-cyclanes. Chiurdoglu G., Mathieu M., Delsemme A.), Bull. Soc. chim. belges, 1956, 65, № 7-8, 675-683 (франц.)

У 2-этоксикарбонил-1-оксациклопропан-*спиро*-циклогексана (I), его аналогов и некоторых их метилированных производных в жидком состоянии или в неполярных р-рителях обнаруживают отчетливое удвоение колебательной частоты $\nu_{C=O}$ в ИК-спектре или спектре комб. рас $\sim$1730 и 1750 *см*$^{-1}$. 1-Этоксикарбонилциклопропан-*спиро*-циклогексан (II) и его аналоги не дают удвоения. Приведены кривые ИК-спектров I и II. Удвоение не обусловлено наличием примесей и не является следствием резонанса Ферми, так как для последнего не соблюдаются все необходимые условия. Для удвоения $\nu_{C=O}$ замена CH_2 в 3-членном цикле на O необходима, но недостаточна, так как у 2-этоксикарбонил-1-оксациклопропана (III) не обнаруживается удвоения; последнее появляется лишь при замещении H в положении 3 оксиранового цикла III на CH_2 или CH_3. Рассмотрение модели I и расчет показывают, что возможные повторные *цис*- и *транс*-изомеры, образуемые вращением C_2H_5OCO в экваториальной форме I, вследствие низкого «стерич.» потенциального барьера также не могут вызвать удвоения. Последнее обусловлено наличием *s-цис* и *s-транс*-изомеров, образующихся вследствие сопряжения асимметрич. оксиранового цикла с двойной связью CO-группы; частоты 1750 и 1730 *см*$^{-1}$ отнесены к *цис*- и соответственно *транс*-изомерам. В Na-соли к-ты, полученной омылением I, благодаря равноценности обоих атомов O в COO^- исчезает изомерия и вызываемое ею удвоение. Часть V см. РЖХим, 1958, 20395. А. Сергеев

27661. Внутреннее вращение. X. Спектр комбинационного рассеяния жидкого 1-хлор-2-бромэтана-1,1-D_2. Уилмсхерст, Бернстейн (Internal rotation. X. The Raman spectrum of liquid 1-chloro-2-bromoethene-1,1-d_2. Wilmshurst J. K., Bernstein H. J.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 7, 734—736 (англ.)

С целью изучения поворотной изомерии ClD_2C-CH_2Br (I) исследован спектр комб. расс. жидкого I с помощью фотоэлектрич. методики. Измерена также степень деполяризации спектральных линий. По аналогии с недейтерированной молекулой проведено отнесение всех частот обоих поворотных изомеров (*транс*- и *гош*-), за исключением крутильных колебаний. Исследована температурная зависимость отношения интенсивностей I линий, отвечающих валентным колебаниям C—Cl для *транс*-изомера (696 *см*$^{-1}$) и C—Br для *гош*-изомера (541 *см*$^{-1}$). Зависимость $\ln J_{C-Cl}/J_{C-Br}$) от $1/T$ в интервале от −3 до +100° хорошо описывается прямой линией. Из наклона прямой определена разность энергий ΔE *гош*- и *транс*-форм (489 ± 100 *кал/моль*), что находится в хорошем согласии со значением ΔE для недейтерированной молекулы (395±160 *кал/моль*) (Аронов О. Л. и др., Докл. АН СССР, 1948, 50, 387). Часть IX см. РЖХим, 1958, 6975. О. Птицын

27662. IV. Рефракция водородной связи в неорганических соединениях. Бацанов С. С., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 3, 628—631

Измерена дисперсия показателей преломления

14 фторсодержащих солей K и NH_4. По этим данным и плотностям, измеренным пикнометрически или взятым из литературы, вычислены мол. рефракции (P). Сравнение P аналогичных солей показывает стандартную разницу, равную 1,60 *см*³ в отсутствие водородных связей (ВС), и заметное повышение P при наличии ВС. Экзальтация P приписана эффекту образования ВС. Показано, что рефракции ВС растут по мере увеличения отрицательных зарядов на атоме F и уменьшения числа атомов H, с которыми образует связь атом F. Специфич. особенности в синтезах фторсодержащих соединений объяснены с позиций образования ВС в этих в-вах. Часть III см. РЖХим, 1958, 6974. С. Бацанов

27663. **Внутримолекулярная водородная связь и спектры поглощения в ультрафиолетовой области. III. Электронные спектры аминоацетофенонов и их некоторых производных. IV. Влияние растворителей на электронные спектры аминоацетофенонов и их некоторых производных. Луцкий А. Е., Дорофеев В. В.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 4, 1959—1064; 1064—1072

III. Исследованы УФ-спектры поглощения в изооктане *о*- (**Iа**), *м*- (**Iб**) и *п*-амино- (**Iв**), *о*- (**IIа**), *м*- (**IIб**) и *п*-ацетамино- (**IIв**) и *о*- (**IIIа**), *м*- (**IIIб**) и *п*-диметиламиноацетофенонов (**IIIв**). Найдено, что **Iа** и **IIа** поглощают в более длинноволновой области, чем **Iб** и **IIб**; при переходе от **Iа** к **IIIа** наблюдается гипсохромный, а от **Iб** к **IIIб** — батохромный сдвиг. Авторы относят особенности спектров **Iа** и **IIа** за счет образования внутримолекулярной водородной связи. **Iб** получен восстановлением *м*-нитроацетофенона, т. пл. 99,2° (из воды). **Iв** синтезирован конденсацией $C_6H_5NHCOCH_3$ и CH_3COCl, т. пл. 106° (из воды). **II** получены р-цией **I** и $(CH_3CO)_2O$; перечисляются в-во, т. пл. в °С (из воды): **IIа**, 77; **IIб**, 129; **IIв**, 166. **III** синтезированы р-цией **I** и CH_3J, перечисляются в-во, т. кип. в °С, т. пл. в °С: **IIIа**, 105, —; **IIIб**, —, 41; **IIIв**, —, 106.

IV. Для проверки предположения (см. выше) о наличии водородной связи у **Iа** и **IIа** УФ-спектры **Iа** — **Iв**, **IIа** — **IIв** и **IIIа** — **IIIв** изучены также в этиловом эфире, спирте и воде. Наблюдаемые факты подтвердили указанное предположение. Часть II см. Ж. физ. химии, 1945, **19**, 286. А. Сергеев

27664. **Спектрофотометрические исследования органических веществ. VIII. Влияние водородной связи на ультрафиолетовые спектры поглощения (главным образом коротковолновые полосы поглощения) различных гетероциклических N-оксисоединений. IX. Влияние водородной связи на ультрафиолетовый спектр поглощения антипирина. Кубота** (Kubota Tanekazu), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 7, 785—789, 818—819 (японск.; рез. англ.)

VIII. Исследованы константа равновесия *K* и степень смещения УФ-поглощения при образовании водородной связи (ВС) 1-оксипиридином (**I**), 1-окси-3-пиколином (**II**), 1-окси-2,6-лутидином (**III**) и 2-оксиизохинолином (**IV**) — с одной стороны, и этанолом (**V**) в гептане — с другой. Получены следующие результаты. 1. Во всех этих случаях очевидно образование ВС и полосы поглощения $\pi - \pi^*$ и $\pi - \pi^{**}$ обнаруживают заметное гипсохромное смещение. Эти общие свойства рассмотрены в связи с дипольным моментом μ_g и μ_β в основном и возбужденном состояниях, а также с эффектом электронной миграции. 2. Значение *K* после образования ВС **I**, **II**, **III**, **IV** с **V** составляет, соответственно, 14,9; 16,4; 6,06 и 14,0. На основании этих значений рассмотрено соотношение между структурой и способностью образовывать ВС.

IX. Количественно изучено влияние ВС на спектр антипирина (**VI**) в ближней УФ-области в трехкомпонентной системе с этанолом (**VII**) и гептаном в качестве р-рителя. Оказалось, что образование ВС между **VI** и **VII** происходит при их соотношении 1 : 1, причем константа равновесия *K* равна 5,42. Полоса поглощения 280,5 *мμ* претерпевает при образовании ВС гипсохромное смещение на 713 $см^{-1}$, тогда как полоса 239,5 *мμ* смещается батохромно на 1020 $см^{-1}$. Эти эксперим. результаты объясняются строением **VI** как мезоионного соединения. Предполагается, что полоса 239,5 *мμ* отчасти обусловлена бензольным кольцом **VI**. Часть VII см. РЖХим, 1957, 40305. Резюме автора

27665. **Диэлектрическая поляризация систем с водородной связью. II. Комплексы органических кислот с хинолином, акридином и триэтиламином. Собчик, Сыркин** (Polaryzacja dielektyczna układów z wiązaniem wodorowym. II. Kompleksy kwasów organicznych z chinoliną, akrydyną i trójetyloaminą. Sobczyk Lucjan, Syrkin Jakow K.), Roczn. chem., 1956, **30**, № 3, 893—899 (польск.; рез. русск.)

Проводились измерения диэлектрич. поляризации 3-компонентных систем: индифферентный р-ритель, к-та, основание. Рассматривается влияние свойств основания: дипольного момента (μ), константы ионизации и валентного состояния протоноакцептора, на полярность водородной связи Δμ. Исследовались комплексы (K), образованные пиридином (**I**), хинолином (**II**), акридином (**III**) и триэтиламином (**IV**) с органич. к-тами: пропионовой (**V**), хлоруксусной (**VI**), трихлоруксусной (**VII**) и пириновой (**VIII**) в бензоле. Методы измерения такие же, как в части I (РЖХим, 1958, 23912). Установлено, что 1) μ K с **I**, **II**, **III** со всеми исследуемыми сильными к-тами возрастают по мере роста числа сопряженных двойных связей ароматич. ядра основания; 2) Δμ не зависит от μ взаимодействующих в-в; 3) на Δμ не оказывают решающего влияния константы ионизации протоноакцепторов; 4) особенно высокой Δμ обладают K, образованные **IV** с **V** — **VIII**. Сделан вывод, что величина Δμ обусловлена валентным состоянием атома — акцептора. Свободная электронная пара азота проявляет донорные свойства в значительно высшей степени в соединениях алифатич. ряда (**IV**), чем в ароматич. (**I** — **III**). Выдвинута гипотеза, что значение полярности водородного мостика может служить мерой силы к-т и оснований в неполярных р-рителях, а также может быть одной из важнейших величин, характеризующих водородные мостиковые системы. A. Fuliński

---

27666 Д. **Определение энергии электронного сродства методом поверхностной ионизации. Бакулина И. Н.** Автореф. дисс. канд. хим. н. ЛГУ, Л., 1957

См. также: Структура молекул: органич. 28616; по рентген. данным 27696—27701. Энергия связей 27846, 27856, 28035. Спектры 28166. Дипольн. моменты и диэлектрич. св-ва 27718, 28169, 28620. Магнитные св-ва 27753—27756, 27758, 27759, 28206. Реакц. способность 28172, 28645, 28656. Межмол. взаимодействие и водородная связь 28631. Стерическ. влияние 28212, внутримолекулярное окисление 28650

КРИСТАЛЛЫ

Редакторы *Э. А. Гилинская, А. Б. Нейдинг, А. Б. Шехтер*

27667. **Упаковка цепочечных молекул. II. Слои молекул парафинов. Китайгородский А. И.**, Кристаллография, 1957, 2, № 5, 646—652

На основе теории плотной упаковки молекул дается вывод параметров и симметрии возможных слоев молекул парафинов. Часть I см. РЖХим, 1958, 6981.

Резюме автора

27668. Кристаллография и кристаллофизика. Либерман (Crystallography and crystal physics. Lieberman David S.), Phys. Today, 1957, **10**, № 11, 50—54 (англ.)

Сообщение о состоявшихся в июле 1957 г. двух конференциях: Международного конгресса по современным проблемам кристаллофизики (Массачусетс, Технологический институт) и IV международного конгресса кристаллографич. союза (Монреаль, Квебек, Канада). Э. Г.

27669. Точечные группы симметрии кристаллов и их физическая интерпретация. Желудев И. С., Кристаллография, 1957, 2, № 6, 728—733

Показано, что 32 кристаллографич. точечные группы могут быть получены путем скалярных, векторных и тензорных воздействий на куб. Высказывается предположение, что получающемуся при этом многообразию групп, имеющих одинаковую симметрию, соответствует различие в свойствах кристаллов, принадлежащих к одной и той же группе симметрии.

Резюме автора

27670. Об определении кристаллографических направлений. Дейвиссон, Пастернак (On the determination of crystallographic directions. Davisson J. W., Pasternak J.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 11, 711 (англ.)

Указывается на возможность определения кристаллографич. направления R_2 (непосредственно из гониометрич. измерений) при использовании ранее выведенных ур-ний (РЖХим, 1957, 68233) и соотношений: $\Theta = \Theta_{02}$, $\varphi = \cos^{-1}\{(\cos\Theta_{12} - \cos\Theta_{01}\cos\Theta_{02})/\sin\Theta_{01}\sin\Theta_{02}\}$, где Θ_{01}, Θ_{02} и Θ_{12} — углы между направлениями R_0, R_1 и R_2; R_0 и R_1 — известные направления.

О. Гайсинская

27671. Новая формулировка температурной зависимости дебаевской характеристической температуры; следствие для теории Дебая — Валлера. Паскин (A reformulation of the temperature dependence of the Debye characteristic temperature and its effect on Debye — Waller theory. Paskin Arthur), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 10, 667—669 (англ.)

С помощью константы Грюнайзена дано выражение температурной зависимости интенсивности дифрагированных кристаллом рентгеновских лучей *I* через объем кристалла. Для кристаллов KCl (I) и NaCl (II) выведенная зависимость дает приблизительно те же результаты, что и ф-ла, использовавшаяся ранее (Zener C., Bilinsky S., Phys. Rev., 1936, **50**, 101). Фактор Дебая — Валлера преобразован так, что зависимость *I* от т-ры изображается прямой, угол наклона которой связан с величиной дебаевской характеристич. т-ры Θ. Соответствующие комнатной т-ре значения Θ найдены равными 231° К для I и 302° К для II, что близко к величинам, полученным ранее из измерений уд. теплоемкости (Джеймс, Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М., 1950, стр. 205). Отмечается, что I дает лучшее соответствие теории, чем II; это объяснено близостью масс атомов K и Cl. П. Зоркий

27672. Примечания к данным рентгенограмм порошков Американского общества исследования материалов. Хьюз, Льюис, Вильсон (Comments on the A.S.T.M. Powder Data File. Hughes J. W., Lewis Isabel E., Wilson A. J. C.), J. Scient. Instrum., 1957, **34**, № 5, 211 (англ.)

Указывается, что ежегодно будут публиковаться примечания к таблицам рентгенограмм порошков. См. также РЖХим, 1956, 60844. О. Г.

27673. Расчет структурных факторов с помощью видоизмененной оптической машины Эллера. II. Фотометрическая оценка. Перес-Родригес, Куберо, Лопес-Кастро (Calculo de factores de estructurà mědiante una mòdificacion de la maquina optica de Eller. II. Estimación fotométrica. Pérez Podríguez M., Cubero Mercedes, López Castro Amparo), An Real. soc. esp. fís. y quím., 1957, A53, № 5-6, 95—100 (исп.; рез. англ.)

Описан метод, позволяющий быстро рассчитать структурные факторы с помощью видоизмененной оптич. машины Эллера. Численные величины всех структурных факторов в одно- и двумерном пространстве получали одновременно с фотометрич. данными на фотографич. пластинке. Подчеркивается, что результаты достаточно точны для предварительного определения структуры. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 23923.

Резюме авторов

27674. Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами гетерогенным веществом. I. Теория. Луззати (Diffusion centrale multiple des rayons X par la matière hétérogène. I. Étude théorique. Luzzati V.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 10, 643—648 (франц.; рез. англ.)

Приводится обобщенный расчет угловой зависимости интенсивности рассеяния и рассматриваются, в качестве примеров, два частных случая, для которых получаются конкретные ф-лы; а) когда гетерогенность обусловлена непрерывными флуктуациями электронной плотности, б) когда образец содержит зерна одного в-ва (с однородной электронной плотностью), погруженные в среду с другой однородной электронной плотностью. Б. Пинес

27675. Гексагональные упорядоченные фазы в системах титан — алюминий и титан — индий. Андерко, Загель, Цвиккер (Hexagonale Ordnungsphasen in den Systemen Titan — Aluminium und Titan — Indium. Anderko Kurt, Sagel Konrad, Zwicker Ulrich), Z. Metallkunde, 1957, 48, № 2, 57—58 (нем.; рез. англ.)

Рентгенографически исследованы фазы в системах Ti — Al (6—15% Al), Ti — In и Ti — Al — In. Применялось Cu-K_α-излучение, вторичное характеристич. излучение образцов отфильтровывалось Al-фольгой толщиной 40 μ. На рентгенограммах Ti — In сплава (39% In) найдены сверхструктурные линии, отвечающие гексагон. ячейке с параметрами 2*a* и *c*. Это приводит к заключению о существовании гексагон. упорядоченной фазы Ti_3In. Для системы Ti — Al установлено существование упорядоченной фазы Ti_3Al, изотипной Ti_3In. Обе фазы образуют непрерывный ряд твердых р-ров. Предполагается возможность полной взаимной растворимости в фазах Ti_3In — Ti_3Sn. А. Р.

27676. Синтезы, кристаллические решетки и некоторые электрические свойства теллуридов и селенидов индия. Сугаике (Synthesis, crystal lattices and some electrical properties of indium tellurides and selenides. Sugaike Suezo), Mineral J., 1957, **2**, № 2, 63—77 (англ.)

Синтезированы методом сдвоенной печи (Lawson W. D., J. Appl. Phys., 1951, **22**, 1444) и исследованы рентгенографически InTe (I), In_2Te_3 (II), $InTe_3$ (III), InSe (IV) и In_2Se_3 (V). Все изученные соединения являются полупроводниками. II и IV хуже проводят ток, причем их проводимость носит до некоторой степени ионный характер, I, III и V имеют более высокую электропроводность, порядка $1 \sim 1 \cdot 10^2$ (*ом см*)$^{-1}$ при комнатной т-ре. Для V по кривым температурной зависимости электропроводности обнаружен особый фазовый переход при 200°. Для I и II определены параметры решетки, подтверждающие правильность ранее полученных данных (РЖХим, 1955, 39554; 1956,

31723). Для III установлена монокл. сингония, a 19,7, b 4,37, c 12,8, β 101°, ρ 6,08; $Z = 8$, ф. гр. $C2/m$, $C2$ или Cm; для IV — гексагон. симметрия, a 19,2, c 4,00, ρ 5,72, $Z = 22{,}7 \pm 0{,}4$ ф. гр. $C6_32$; для V — гексагон. симметрия, a 4,00, c 19,24, ф. гр. $C6/mmc$, $C6mc$ или $C\bar{6}2c$. Симметрия изученных соединений сопоставляется с симметрией халькогенидов других элементов III b-подгруппы. О. Гайсинская

27677. **Рентгенографическое исследование двойного сплава, содержащего металлы с различными кристаллическими структурами, валентностями и ионными радиусами. Чаттерджи, Мукхерджи, Сом** (X-ray diffraction studies of a binary alloy containing metals with dissimilar crystal structures valencies and ionic radii. Chatterjee G. P., Mukherjee J. K., Som K C.), Trans. Indian Inst. Metals, 1955—1956, 9, 219—225 (англ.)

Проведено рентгеновское исследование кристаллич. структуры сплава Cu_2Mg (метод порошка, λ Co-$K\alpha$). Симметрия куб. с параметром решетки a 7,064 A, $Z = 8$, ρ (изм.) 5,19, ρ (рент.) 5,687. Методом проб установлена принадлежность Cu_2Mg к структурному типу, близкому к куб. ZnS. Связь Cu — Mg не является чисто металлической. Л. Школьникова

27678. **σ-Фаза в системе Ru — W. Обровский** (Eine σ-Phase im System Ru-W. Obrowski Walter), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 22, 581 (нем.)

Новые исследования системы R — W показали, что ранее отрицавшаяся σ-фаза (Raub E., Walter P. Festschr. W. C. Heraeus, 1951, S. 3; РЖХим, 1957, 50715) образуется при перитектич. р-ции расплава со смешанными кристаллами W и имеет состав Ru_2W_3 (73 вес.% W) и σ-структуру с параметрами a 9,55 A, c/a 0,52. Фаза устойчива при т-рах $> 1650°$; при более низких т-рах она распадается на эвтектоидно смешанные кристаллы W и Ru. О. Гайсинская

27679. **Дискуссия по статье: Глейзер, Иваник «Изучение превращения разупорядочения в сплавах Fe—Si». Сато.— Ответ авторов** (Study of the Fe—Si order-disorder transformation by Frank W. Glasser and W. Ivanick. Discussion. Sato Hiroshi. Authors' reply), J. Metals, 1957, **9**, № 4, Sec. 2, 529—530 (англ.)

К РЖХим, 1957, 60082.

27680. **Кристаллические структуры моносилицидов осмия, иридия и рутения. Корст, Финни, Серси** (The crystal structures of the monosilicides of osmium, iridium and ruthenium. Korst William L., Finnie Lies N., Searcy Alan W.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 11, 1541—1543 (англ.)

Моносилициды OsSi, IrSi, RuSi получены методом спекания порошков (РЖХим, 1955, 11472). Структура определена по рентгенограммам порошков. OsSi — структура типа FeSi (ф. гр. $P\,2_13$), a 4,729 A; положение атомов: Os x 0,14, Si x 0,84. IrSi — структура типа MnP, a 5,558, b 3,211, c 6,273, ф. гр. $Pnma$. Положение атомов (In x 0,005, z 0,200, Si 0,19, 0,57) определено сравнением эксперим. и вычисленных интенсивностей. Подтверждено установленное ранее (Buddery J. H., Welch A. J. E., Nature, 1951, **167**, 362) существование двух модификаций RuSi. Структура 1-й модификации — тип CsCl, a 2,909 A. Для 2-й модификации предполагается куб. ячейка; a 4,73 A, структурный тип FeSi. Л. Воронцова

27681. **Структуры сульфидов хрома. Еллинек** (The structures of the chromium sulphides. Jellinek F.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 10, 620—628 (англ.)

Рентгенографически (λMo-K_α и λCu-K_α) изучены сульфиды Cr в ряду от Cr до $CrS_{1,50}$, полученные нагреванием в вакууме при 1000° смесей соответствующих составов; в случае фаз, где содержание Cr выше, чем в $Cr_{0,88}S$, продукты подвергались длительному нагреванию при 300°. Этим способом не удалось получить фаз с содержанием серы более высоким, чем в $Cr_{0,67}S$. При комнатной т-ре отмечено наличие следующих фаз: куб α-Cr (I), монокл. CrS (II), тригон. Cr_7S_8 (III), тригон Cr_5S_6 (IV), монокл. Cr_3S_4 (V), тригон. Cr_2S_3 (VI), ромбоэдрич. Cr_2S_3 (VII). Области гомогенности всех этих фаз очень узки. В отличие от предыдущих исследований сульфидов (Haraldsen H., Z. anorgan., Chem., 1937, **234**, 372; Rüdorff W., Stegemann K., Z. anorgan., Chem., 1943, **251**, 376), учитывалось большое кол-во сверхструктурных рефлексов. Параметры решетки: I a 2,885 A, ρ (выч.) 7,193; II a 3,826, b 5,913, c 6,089, β 101°36′, ρ (эксп.) 4,241, ф. гр. $C2/c$; III a 3,459—3,464, c 5,761—5,763, ρ (эксп.) 4,260, ф. гр. $P\bar{3}m1$; IV a 5,982, c 11,509, ρ (эксп.) 4,239, ф. гр. $P\bar{3}1c$; V a 5,964, b 3,468, c 11,272, β 91°30′, ф. гр. $I2/m$; VI a 5,939—5,943, c 11,192—11,171; ρ (выч.) 3,972, ф. гр. $P\bar{3}1c$; VII a 5,937—5,939, c 16,698—16,65, ρ (выч.) 3,922, ф. гр. $R\bar{3}$. Кристаллы II исследовались методами порошка и Вейссенберга. Найдено, что выделенный кристаллит представляет собой эпитаксич. сросток II и III. Высказывается предположение, что II образуется за счет р-ции между I и III, протекающей в твердой фазе. Структура II является промежуточной между структурами NiAs и PtS и формально изотипна структуре CrO, однако, по мнению авторов, в связи с различием в форме ячеек, II надо рассматривать как самостоятельный структурный тип. Остальные фазы изучались только методом порошка. Кристаллы III имеют структуру, промежуточную между NiAs и $Cd(OH)_2$; каждый второй металлич. слой ($\perp$ тригон. оси) — неупорядоченный, возможна, однако, некоторая степень ближнего порядка. Структуры остальных в-в также промежуточны между типами NiAs и $Cd(OH)_2$, но здесь наблюдается полная упорядоченность. Структура IV найдена одинаковой при 10° и при 60°, т. е. выше и ниже т-ры Нееля ($\sim 30°$); ферримагнитные кристаллы обладают отчетливой магнитной анизотропией (магнитно отрицательны). Приведены координаты атомов в изученных структурах. Из малых величин расстояний Cr—Cr сделан вывод о наличии связей металл — металл. Взаимная связь структур изученных сульфидов (кроме II) указывает на сходство системы Cr — S с бертоллидной системой. Подтверждено ранее высказанное предположение (РЖХим, 1956, 197) об упорядочении ионных структур (исключением является III). Рассмотрены магнитные свойства кристаллич. структур, относящихся к типу NiAs. П. Зоркий

27682. **Исследование кристаллической структуры галогенидов рубидия при высоком давлении. Верещагин Л. Ф., Кабалкина С. С.**, Докл. АН СССР, 1957, **113**, № 4, 797—798

Исследована кристаллич. структура RbJ и RbCl при давл. 11 000 и 7500 *кГ/см²* в рентгеновской камере высокого давления конструкции Л. Ф. Верещагина и И. В. Брандт. Исследуемое в-во в виде цилиндрич. столбика диам. 0,6 *мм*, получаемого предварительной прессовкой в-ва под давлением, помещали в канал Be-конуса, заполненный Li. Съемка проводилась на монохроматич. Cu-излучении. На одной пленке получали 2 рентгенограммы под давлением и без давления. Оценку давления производили по сжимаемости Li — $\Delta v/v = 3\Delta d/d$, при этом использовали данные Бриджмена для декрементов объема. Как показывают полученные данные, при высоком давлении и комнатной т-ре RbJ и RbCl имеют структуру типа CsCl. С. Кабалкина

27683. **О кристаллических структурах гексагональной HgO и Hg_2O_2NaJ. Ауривиллиус, Карльссон**

(Note on the crystal structures of hexagonal HgO and Hg_2O_2NaJ. Aurivillius Karin, Carlsson Inga-Britt), Acta chem. scand., 1957, 11, № 6, 1069 (англ.)

Методом порошка изучена гексаг. HgO (λCu-K_α): *a* 3,577; *c* 8,681 А; *Z* = 3, ф. гр. $P\ 3_121$. Hg в 3(*a*) с *x* = 0,745; O в 3 (*b*) с *x* = 0,46; Hg—O 2,03, ∠ HgOHg 109°; ∠ OHgO 180°. В структуре имеются бесконечные спиральные цепочки —O—Hg—O — параллельно оси *c*. Для Hg_2O_2NaJ: *a* 6,667; *c* 10,054 А; *Z* = 3; ф. гр. $P6_222$; Hg в 6(*f*) с *z* = 1/3; J в 3 (*c*). Л. Ковба

27684. О кристаллической структуре моноокиси ниобия. Андерссон, Магнели (Note on the crystal structure of niobium monoxide. Andersson Georg, Magneli Arne), Acta chem. scand., 1957, 11, № 6, 1065—1066 (англ.)

Рентгенографически (Г — М-дифрактометр, λ Cu, метод порошка) подтверждена ранее предложенная (Brauer G., Z. anorgan. Chem., 1941, 248, 1) структура NbO (дефектная структура типа NaCl с вакантными позициями 0, 0, 0 и 1/2, 1/2, 1/2); *a* $4,210_8$A (20°), ϱ 7,3, *Z* = 3. Л. Ковба

27685. Предварительное исследование полиморфизма, связанного с высоким давлением до 24,000 бар, с помощью рентгеновской дифракции; некоторые замечания о кальците II. Джеймисон (Introductory studies of high-pressure polymorphism to 24,000 bars by X-ray diffraction with some comments on calcite II. Jamieson John C.), J. Geol., 1957, 65, № 3, 334—343 (англ.)

Рентгенографически исследована кристаллич. структура KJ, Cd и кальцита под давлением до 24 500 *кг/см²*. Исследуемое в-во помещали в цилиндр высокого давления, в качестве которого служил монокристалл алмаза весом примерно в 3 карата; в алмазе, параллельно направлению куб. оси, был просверлен канал диам. 0,37 *мм*, длиной 4,21 *мм*, поверхность которого тщательно полировалась. Применялись камера и миниатюрный пресс, описанные ранее (Lawson A. W., Riley A. N., Rev. Sci. Instruments, 1949, 20, 763). Получены снимки KJ при давл. 22 433 и 24 473 *кг/см²*, а также до и после давления. При 22 433 *кг/см²* переход частичный, при 24 473 — полный. Модификация при высоком давлении имеет куб. структуру типа CsCl с *a* 4,13 ± 0,02 А. Снимки порошкового Cd (~ 0,01% Pb; ~0,01% Cu и ~ 0,001% Ag), разбавленного с тремя частями стеарата Zn, получены при давл. 0, 4079, 10 197 и 16 315 *кг/см²*. Никаких изменений структуры на снимках не обнаружено. Автор предполагает, что найденный Бриджменом скачок линейной сжимаемости для монокристалла Cd является результатом двойникования, а не полиморфного перехода. Полученные при 24 881 *кг/см²* рентгенограммы спектрально чистого кальцита относятся, видимо, к кальциту II; они отличаются от рентгенограмм обычного кальцита заметным ослаблением далеких пятен (приписывается напряженному состоянию исследуемого в-ва) и уменьшением относительной интенсивности линии (113) по мере возрастания давления. Последнее объяснено наличием ориентационного беспорядка среди ионов CO_3. Приведены термодинамич. доказательства большей стабильности при высоком давлении арагонита по сравнению с кальцитом II и III. Однако превращения кальцита в арагонит под высоким давлением не наблюдалось. С. Кабалкина

27686. Элементарная ячейка и пространственная группа $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Геллер (Unit cell and space grouy of $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Geller S.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 11, 713 (англ.)

Параметры решетки $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (I) получены рентгеносъемкой в прецессионной камере: *a* 18,25, *b* 6,74, *c* 13,49А; β 102°15′, ϱ (рент.) 3,02, Z = 4, ф. гр. *A*2/*a* или *Aa*. I, по-видимому, изоструктурен с кристаллами $M_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, где M — Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+} (Иверонова В. И. и др., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1951, 15, 164). О. Гайсинская

27687. Структура аминов галогенидов аммония. Улувссон (The structure of ammines of ammonium halides. Olovsson Ivar), Acta chem scand., 1957, 11, № 7, 1273 (англ.)

Приводятся данные предварительного рентгеноструктурного анализа соединений $NH_4Cl \cdot 3NH_3$ (I), $NH_4Br \cdot 3NH_3$ (II), $NH_4J \cdot 3NH_3$ (III) и $NH_4J \cdot 4NH_3$ (IV), выполненного при т-рах —35, —80 и —140°. Показано отсутствие полиморфных превращений в этом интервале т-р для всех соединений. Параметры решетки: I *a* 8,795, *b* 8,68 *c* 8,989 А (при —35°), *Z* = 4, ф. гр. $P2_12_12_1$. II *a* 8,96, *b* 8,996, *c* 9,263 А, III *a* 8,32, *b* 9,91, *c* 9,96 А (при —35°); II и III изоморфны I; IV *a* 8,94, *c* 6,55 А (при —140°), *Z* = 2, ф. гр. *P*4/*n*. В структуре I методом сечений Паттерсона — Харкера найдены координаты атомов Cl. Координаты атомов N определены по проекциям и сечениям Фурье. Ион NH_4^+ тетраэдрически окружен $3NH_3$ и ионом Cl^-. Расстояния: N — Cl 3,26; 2,83; 2,88 и 2,93 А. Е. Шугам

27688. Некоторые двойные окислы четырехвалентного молибдена. Мак-Кэрролл, Кац, Уорд (Some ternary oxides or tetravalent molybdenum. McCarroll William H., Katz Lewis, Ward Roland), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5410—5414 (англ.)

Проведено исследование кристаллич. структуры, электрич. и магнитных свойств изоморфных соединений типа $A_2^{II}Mo_3^{IV}O_8$, где A — Mg (I), Mn (II), Fe (III), Co (IV), Ni (V), Zn (VI), Cd (VII). Соединения получены длительным прокаливанием без доступа воздуха смеси MoO_3, Mo и AO. Методами порошка (λCu-K_α) определены параметры гексагон. решетки: I *a* 5,761, *c* 9,893 А, ρ (изм.) 5,30, ρ (рент.) 5,43; II 5,795; 10,267; 5,75; 5,85; III 5,782; 10,046; 6,04; 6,02; IV 5,767; 9,915; 6,21; 6,21, V 5,752, 9,865; 6,22; 6,26; VI 5,775; 9,915; 6,23; 6,33; VII 5,835, 10,815; 6,75; 6,67; вероятная ф. гр. $P6_3\ mc$, *Z* = 2. Съемки монокристаллов проводились методами колебаний, вращения и рентгенгониометра (λCu-K_α, Mo-K_α). Структуры VI и I изучались детально методом проб и расчетом проекций Фурье. Фактор достоверности *R* равен 0,118 для VI и 0,108 для II. Межатомные расстояния: VI Mo — $O_{(1)}$ 1,98, Mo — $O_{(2)}$ 2,21, Mo—$O_{(3)}$ 2,07, Mo—$O_{(4)}$ 1,91, Mo—Mo 2,53 и 3,25, $Zn_{(1)}$ — $O_{(2)}$ 1,94 и $Zn_{(1)}$ — $O_{(3)}$ 1,92 (тетраэдрич. Zn), $Zn_{(2)}$ — $O_{(3)}$ 2,08 и $Zn_{(2)}$ — $O_{(4)}$ 2,21 А (октаэдрич. Zn). Атомы O образуют искаженную плотнейшую упаковку типа (*abcb*), в которой слои атомов O соединяются между собой чередующимися слоями атомов A и Mo. Атомы Mo и половина атомов A располагаются в октаэдрич. пустотах упаковки, остальные атомы A занимают тетраэдрич. пустоты. Атомы Mo образуют трехчленные кольца с длиной связи Mo — Mo 2,53 А, которая меньше соответствующего расстояния в структуре металла. Образование связей Mo — Mo объясняет особенности электрич. и магнитных свойств соединений $A_2Mo_3O_8$. Попытки получить подобные соединения с W и Re не удались. Л. Школьникова

27689. Окислы урана. Часть VIII. Система двуокись урана — окись иттрия. Фергусон, Фогг (The oxides of uranium. Part VIII. The system uranium dioxide — yttria. Ferguson I. F., Fogg P. G. T.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3679—3681 (англ.)

Рентгенографически (метод порошка, λCu-K_α) исследована система UO_2—Y_2O_3. Образцы приготовлялись в вакууме, так как они поглощали O_2 при комнатной

т-ре. Между 0 и 65 мол.% $YO_{1,5}$ имеется область твердых р-ров с псевдофлюоритной структурой. Зависимость периода ячейки от состава нелинейна, но для 0–25 мол.% $YO_{1,5}$ почти линейна. При 96—100 мол.% $YO_{1,5}$ существует вторая область твердых р-ров со структурой, близкой Tl_2O_3. Измерения плотности указывают на наличие в структурах твердых р-ров вакансий анионов. Часть VII см. РЖХим, 1956, 64681.

Л. Ковба

27690. **Рентгенографическое исследование двойных фторидов двухвалентного марганца.** **Симанов Ю. П., Бацанова Л. Р., Ковба Л. М.,** Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 10, 2410—2415

Методом порошка (λFe-K_α) изучены NH_4MnF_3 (тип $CaTiO_3$, *a* 4,230 ± 0,001), $KMnF_3$ (тип $CaTiO_3$), *a* 4,178 ± 003), $RbMnF_3$ (тип $CaTiO_3$, *a* 4,234 ± 0,001), $NaMnF_3$ (аналог $CaZrO_3$, *a* 11,152, *b* 7,994, *c* 11,492) и $CsMnF_3$ (тип гексагон $BaTiO_3$, *a* 6,209, *c* 15,16 кХ).

Л. Ковба

27691. **Абсолютная конфигурация хлората натрия.** **Рамачандран, Чандрасекаран** (The absolute configuration of sodium chlorate. Ramachandran G. N., Chandrasekaran K. S.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 10, 671—675 (англ.)

Рентгенографически (метод рентгенгониометра, λCu-K_α) при использовании аномального рассеяния атома Cl определена абс. конфигурация оптически активных кристаллов $NaClO_3$, структура которых изучена ранее (Zachariasen W. H., Z. Kristallogr., 1929, 71, 517; Viervoll H., Ögrim. O., Acta crystallogr., 1949, 2, 279). При произвольном выборе координатной оси *x* две другие оси оказываются фиксированными, что ранее было подтверждено исследованием фотоупругих свойств кристаллов (Ramachandran G. N., Chandrasekharan V., Proc. Indian Acad. Sci., 1951, A33, 199); поэтому направление осей устанавливалось для лево- и правовращающих кристаллов с помощью лауэграмм, причем в обоих случаях использовалась правая система осей координат. Для расчетов использовались интенсивности рефлексов *hll* зоны $[01\bar{1}]$, которые измерялись с помощью Г.— М-счетчика. Получено хорошее совпадение вычисленных и эксперим. значений $\Delta I = I_{hkl} - I_{(\bar{h}\bar{k}\bar{l})}$ (в %). Особо тщательные измерения производились для рефлексов $h11$ и $h1\bar{1}$, $\bar{h}1\bar{1}$ и $\bar{h}\bar{1}\bar{1}$, где $h = 5$ и 6, для которых значение ΔI особенно велико 40%). Найдено, что координаты атомов, соответствующие правовращающим кристаллам, имеют значения (ф. гр. $P2_13$): 4Na $x = y = z = 0{,}064$; 4Cl $x = y = z = 0{,}417$; 12 O *x* 0,303, *y* 0,592, *z* 0,500. Найденная абс. конфигурация согласуется с результатами расчетов, производившихся ранее на основе общей теории оптич. активности кристаллов (Ramachandran G. N., Proc. Indian Acad. Sci., 1951, A33, 217, 309). П. Зоркий

27692. **Использование аномального рассеяния для определения кристаллических структур, $KMnO_4$.** **Рамасешан, Венкатесан, Мани** (The use of anomalous scattering for the determination of crystal structures — $KMnO_4$. Ramaseshan S., Venkatesan K., Mani N. V.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, A46, № 2, 95—111 (англ.)

Рентгенографически (метод Вейссенберга, λCu-K_α, λCo-K_α, λFe-K_α) изучена структура кристаллов $KMnO_4$. Для определения структуры использовалось аномальное рассеяние атомов Mn. Применялся цилиндрич. образец. Интенсивности оценивались визуально. Учитывались факторы Лоренца и поляризации, а также поглощения; экспозиция для различных излучений подбиралась так, чтобы компенсировать разницу в коэф. поглощения. Данные, полученные при различных излучениях, приводились к одной относительной шкале по методу, предложенному ранее (РЖХим, 1957, 50503); отмечается, что применение абс. шкалы оказалось менее успешным. Построены разностные паттерсоновские проекции, в которых в качестве коэф. использовались $(|F_{Cu}|^2 - |F_{Fe}|^2)$ (A) и $(|F_{Cu}| - |F_{Fe}|)^2$ (B), где F_{Cu} и F_{Fe} — структурные амплитуды одноименных рефлексов, полученные для λCu-K_α и λFe-K_α. Проекция $P(u0w)$ типа A оказывалась очень сходной с разностной паттерсоновской проекцией, построенной по ранее разработанному методу (РЖХим. 1957, 3532) для данных, которые получались при λCu-K_α от изоморфных кристаллов $KMnO_4$ и $KClO_4$; минимализацией (Buerger M. J., Acta crystallogr, 1951, 4, 531) проекций типа A приблизительно определены координаты всех атомов. На проекциях типа B, аналогичных предложенным ранее для метода изоморфного замещения (РЖХим, 1955, 9070), присутствуют только пики, которые соответствуют векторам, соединяющим аномально рассеивающие атомы; из этих проекций определялось положение атомов Mn. Координаты атомов уточнялись по проекциям электронной плотности и методом наименьших квадратов. R_{hol} 0,145, $R_{hko} = 0{,}153$ (для λCu k_α). Полученные координаты атомов заметно отличаются от найденных ранее (Mooney R. C. L., Phys. Rev., 1931, 37, 1306). Межатомные расстояния (в А): $Mn - O_{(1)}$ 1,56, $Mn - O_{(2)}$ 1,56, $Mn - O_{(3)}$ 1,54, $Mn - O_{(4)}$ 1,54, $O_{(1)} - O_{(2)}$ 2,53, $O_{(2)} - O_{(3)}$ 2,55, $O_{(1)} - O_{(3)}$ 2,55, $O_{(3)} - O_{(4)}$ 2,44. Предложен также метод определения знаков структурных амплитуд F_{hkl}, основанный на использовании ур-ния: $F_{Cu} - F_{Fe} = \Sigma_j (f_j^{Cu} - f_j^{Fe}) \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)$, где индекс *j* соответствует аномально рассеивающему атому, f_j^{Cu} и f_j^{Fe} — атомные факторы для λCu-K_α и λFe-K_α. Правая часть этого ур-ния может быть вычислена, если известно положение аномально рассеивающих атомов. Определены знаки 50% F_{hkl}.

П. З.

27693. **Кристаллическая структура перхлората аммония, NH_4ClO_4.** **Венкатесан** (The crystal structure of ammonium perchlorate — NH_4ClO_4. Venkatesan K.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, A46, № 2, 134—142 (англ.)

Проведено рентгеноструктурное (метод Вейссенберга, λCu) исследование NH_4ClO_4. Кристаллы получены в виде игл, вытянутых вдоль оси *b*, с преобладающими гранями {110} и {001}. Показатели преломления: n_p 1,481, n_m 1,483, n_g 1,488, 2*V* 68°. Параметры ромбич. решетки: *a* 9,13, *b* 5,79, *c* 7,47 А, ρ (изм.) 1,952, *Z* = 4, ф. гр. *Pnma*. Координаты атомов определены из проекций Паттерсона по данным изоморфной соли $KMnO_4$ (см. пред. реф.) и построением рядов электронной плотности с последующим уточнением методом наименьших квадратов. Точность определения 0,02 А. Положение атомов H получено из разностного синтеза (010) и в предположении расстояния N—H 1 А. Каждый атом Cl находится в центре тетраэдра из атомов O со средними межатомными расстояниями Cl — O1,46A и O — O2,37A. Каждый ион NH_4^+ окружен 12 атомами O на расстояниях 6(N—O) 2,89—2,95 и 6(N—O) 3,15—3,39 А. Показано, что атомы H образуют слабые водородные мостики NH . . . O с четырьмя ближайшими атомами O. Полученные координаты атомов N, Cl и O в NH_4ClO_4 близки к ранее найденным координатам (Gottfried C., Schusterius C., Z. Kristallogr., 1933, 84, 65).

Л. Школьникова

27694. **Кристаллическая струтура $N_4S_4H_4$.** **Лунд, Свенсен** (The crystal structure of $N_4S_4H_4$. Lund E. Wang, Svendsen Sven R.), Acta chem. scand., 1957, 11, № 6, 940—944 (англ.)

Методами колебания, вращения, Вейссенберга (λ Cu-*K*) исследованы кристаллы $N_4S_4H_4$: *a* 6,75, *b* 7,97 *c* 12,19; ρ (рент.) 1,907; $Z = 4$; ф. гр. *Pbmn*. Для определения N и S построены проекции Паттерсона и Фурье на (001) и (010) и проекции $F_{оп.} - F_S$ на (001). Структура содержит 8-членные кольца из чередующихся атомов N и S: N—S 1,65 ± 0,02; ∠ SNS 122° ± 3°; ∠ NSN 109° ± 1°; $R = 0{,}13$ (для F_{hol}), $R = 0{,}17$ (для F_{hko}). Данные авторов не находятся в соответствии с ранее опубликованными (Jaeger F. M., Zanstra J. E., Proc. Koninkl. Akad. Wetenschop Amsterdam, 1931, **34**, 782). Для $N_4S_4(CH_2OH)_4$ найдено: *a* 12,0, *b* 13,1, *c* 15,8 A, ρ (пикн.) 1,55, $Z = 8$, ф. гр. *Pbca*. Л. Ковба

27695. **Изменение абсолютного размера ячейки Hg-тетраэдритов под влиянием различного химического состава. II. Исследование минералов группы тетраэдритов. Боушка** (Změna mřížkové konstanty Hg tetraedritů vlivem různého chemického složení. Výzkum nerostů tetraedritové skupiny. II. Bouška Vladimír), Rozpr. ČSAV, 1956, MPV66, № 13, 1—30 (чеш.; рез. русск., англ.)

Рентгенографическое исследование Hg-тетраэдритов (I) показывает, что с повышением кол-ва Hg увеличивается параметр *a* (до тех пор пока влияние Hg не компенсируется за счет As) и уд. вес. На увеличение абс. размеров ячейки влияет также присутствие Ag и Bi; влияние примеси Ag на увеличение *a* проявляется в большей степени, чем влияние Hg. У образцов I с большим кол-вом Hg наблюдается слабая спайность. Автор считает, что In тоже может изоморфно входить в решетку I. Подтверждается также точка зрения (РЖХим, 1956, 28817) о возможности изоморфногс вхождения Cd в решетку I. Диагностич. травление показывает, что I с большим кол-вом Hg поддаются травлению HNO_3 позже, чем образцы I с меньшим кол-вом Hg. Резюме автора

27696. **Кристаллическая структура уранофана. Смит, Грунер, Липском** (The crystal structure of uranophane $[Ca(H_3O)_2](UO_2)_2 \cdot (SiO_4)_2 \cdot 3H_2O$. Smith Deane K., Jr, Gruner John W., Lipscomb William N.), Amer. Mineralogist, 1957, **42**, № 9-10, 594—618 (англ.)

Рентгенографически исследованы кристаллы уранофана из Шинколобв. Развертка нулевой слоевой линии вокруг оси *b* и прецизионные снимки 0*kl* зоны дали возможность получить приемлемую структуру. Параметры решетки: *a* 15,97, *b* 7,07, *c* 6,68 A, β 97,3°, $Z = 2$ $Ca(H_3O)_2(UO_2)_2(SiO_4)_2 \cdot 3H_2O$, ф. гр. $P2_1$; псевдосимметрия (без ионов Ca и H_2O) $P2_1/a$. Сруктура состоит из слоев $[(UO_2)_2(SiO_4)_2]^{4-}$, параллельных плоскости (100). Слои связаны ионами Ca и молекулами H_2O. U окружен 7 O; 2 O принадлежат линейному иону UO^{2+}_2 с расстоянием U—O, равным 1,91 A. Остальные 5 O входят в октаэдры SiO_4 и лежат в плоскости, перпендикулярной оси иона UO^{2+}_2. Атом Ca окружен 5 молекулами H_2O или H_3O и 3 атомами O. Л. Белова

27697. **Структура соли Эрдмана $NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ и некоторых других нитроаммиачных комплексов трехвалентного кобальта. Комияма** (Structures of the Erdmann's salt, $NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ and some other related nitro-ammine-cobalt (III) complexes. Komiyama Yoshimichi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 1, 13—21 (англ.)

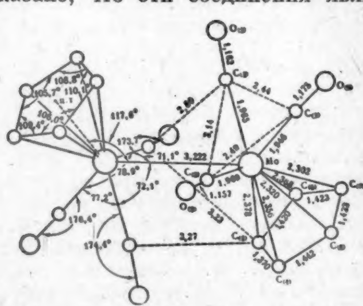
Рентгенографически (λFe-K_α) изучены кристаллы $NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ (I), изоморфные исследовавшимся ранее (РЖХим, 1957, 179) кристаллам $K[Co(NH_3)_2 \cdot (NO_2)]_4$ (II). Синтез проводился по описанной ранее методике (Jörgensen S. M., Z. anorg. Chem., 1898, **17**, 477). Параметры ромбич. решетки I: *a* 11,39, *b* 12,97, *c* 6,74 A, ρ (эксп.) 1,954, $Z = 4$, ф. гр. $P2_12_12_1$. При определении структуры I использовались проекции Паттерсона, двумерные синтезы Фурье и данные, полученные для кристаллов II. Постоянная температурного фактора принята равной 2,5 A². R_{hko} 0,160, R_{okl} 0,243, R_{hol} 0,208. Установлено, что молекулы NH_3 находятся в *транс*-положении, это согласуется с ранее опубликованными работами (РЖХим, 1954, 14206). Межатомные расстояния: Co—NH_3 2,01 A, Co—N 1,96, N—O 1,20—1,26; валентный угол ONO равен 116—119°. Дан обзор структурных данных для нитроаммиачных комплексов 3-валентного Co. Изучены спектры поглощения (от 220 до 500 *м*μ) водн. р-ров *цис*-$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_3$, *транс*-$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$, $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$, $[Co(NH_3)_3 \cdot (NO_2)_2Cl]$ и II. Полученные данные хорошо согласуются с предыдущими исследованиями (Linhard M., Weigel M., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1951, 267, 113). Подтверждено, что наличие NO_2-группы приводит к образованию характерных спектров с максимумом в области 350—330 *м*μ. По мнению авторов, доказано, что наличие двух отрицательных групп в *транс*-положении дает максимум при ~ 250 *м*μ. П. Зоркий

27698. **Рентгеноструктурное исследование дипаратолуидиндихлорида кобальта. Малиновский Т. И.**, Кристаллография, 1957, **2**, № 6, 734—741

Определена структура кристаллов дипаратолуидиндихлорида Co, оказавшаяся молекулярной. Кристаллы $[CoCl_2H_2NC_6H_4CH_3]$ монокл.: *a* 12,30, *b* 4,59, *c* 26,10 кX, β 93°,45′, $Z = 4$, ф. гр. *I*2/*a*. Методом трехмерного синтеза Паттерсона, построенного по 556 независимым рефлексам 5 слоевых линий при вращении кристалла вокруг оси *Y*, определены координаты всех атомов, кроме водорода. Расстояние Co—Cl 2,26; Co—N 1,95, N—$C_{(1)}$ 1,45, $C_{(4)}$—$C_{(7)}$ 1,50 кX. Валентный угол Co—N—$C_{(1)}$ 105°. К. ч. Co равно 4, координационный многогранник — тетраэдр. Молекула паратолуидина плоская. Резюме автора

27699. **Молекулярная структура *бис*-циклопентадиенилтрикарбонилмолибдена. Вильсон, Шумейкер** (Molecular structure of bis/cyclopentadienyl molybdenum tricarbonyl. Wilson Frank C., Shoemaker David P.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 3, 809—810 (англ.)

Проведено полное рентгенографич. исследование морфными. Форма молекулы, межатомные расстояния $(C_2H_5)_2W_2(CO)_6$ и $(C_5H_5)_2Mo_2(CO)_6$ РЖХим, 1956, 49980). Показано, что эти соединения являются изо-



и углы между связями представлены на рисунке. Каждый атом Mo расположен как бы в центре куба. Центр циклопентадиенильного кольца лежит в центре грани куба и связи атома Mo с тремя группами CO и другим атомом Mo направлены к четырем углам противоположной грани. При этом у атома Mo образуется заполненная 18-электронная оболочка, что согласуется с диамагнетизмом соединения. Е. Шугам

27700. **Рентгенографическое изучение полиморфизма свинцового и медного мыл методом вращающегося цилиндра. Трийа, Барбеза, Жакко** (Étude aux

rayons X du polymorphisme des savons de plomb et de cuivre par la méthode du cylindre tangent rotatif. Trillat J.-J. Barbezat S., Jacquot A.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1957, 80, № 1-3, 67—79 (франц.)

Использование бани с к-той жирного ряда (лауриновой и стеариновой) и металлич. (свинцового и медного) цилиндра позволило изучить кинетику образования мыла и структурные модификации в зависимости от т-ры. Из рентгеновских снимков определены степень взаимной ориентации молекул мыла на металле, а также изменения расстояний между плоскостями, образуемыми длинными молекулами. Осуществление термич. циклов дало возможность обнаружить существование многочисленных полиморфных модификаций, более или менее устойчивых, которые различаются наклоном молекул мыла по отношению к поверхности металла. См. также РЖХим, 1957, 74785; 1958, 10402.

Резюме авторов

27701. **Кристаллическая структура N,N'-гексаметиленбиспропионамида. Дженсен, Кримм, Парриш, Вуд** (The crystal structure of N,N'-hexamethylenebispropionamide. Jensen L. H., Krimm Samuel, Parrish Robert G., Wood Darwin L.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 8, 528-533 (англ.)

Рентгенографически определены параметры решетки: *a* 18,60, *b* 4,96, *c* 7,49, β 95°15', ρ (рент.) 1,11, $Z = 2$ ф. гр. $P2_1/a$. Модель структуры предложена, исходя из данных по ИК-спектру соединения и очень большой интенсивности рефлекса 401. После многократных повторных синтезов Фурье и разностных синтезов найдены координаты всех атомов, включая и координаты атомов H. Межатомные расстояния (в А): $C_{(1)} - C'_{(1)}$ 1,512; $C_{(1)} - C_{(2)}$ 1,529; $C_{(2)} - C_{(3)}$ 1,512, $C_{(3)}$ — N 1,458, N—$C_{(4)}$ 1,346; $C_{(4)} - C_{(5)}$ 1,512; $C_{(5)} - C_{(6)}$ 1,509; $C_{(4)}$ — O 1,255; N—H...O 2,951. Валентные углы между связями C—C увеличены по сравнению с тетраэдрическими (111—113°). Молекулы связаны водородными связями NH...O с образованием мол. лент (см. рис.). В. М. Пахомов

27702. **О кристаллографических и рентгенографических данных для этинамата. Ван-Кемп, Пфейффер** (A note on crystallographic and X-ray diffraction data for ethinamate. Van Camp Ann, Pfeiffer R. R.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 9, 571 (англ.)

Рентгенографически (фильтрованное излучение Cr, метод Вейссенберга) исследована структура этинилциклогексилкарбамата $C_9H_{13}NO_2$. Кристаллы ромбич., *a* 15,41, *b* 24,59, *c* 9,81 A, ρ (эксп.) 1,187, $Z = 16$, ф. гр. *Pbca*, $n_p = 1{,}530$, $n_m = 1{,}536$, $n_g = 1{,}546$, $2V = +76°$, плоскость осей 001, $n_g = c$. О. Гайсинская

27703. **Кристаллографическое, оптическое и рентгенографическое исследование амида камфен-1-карбоновой кислоты. Пенко** (Ricerche cristallografiche, ottiche e röntgenografiche sull' amide dell' acido canfen-1-carbonico. Penco Anna Maria), Period. mineral., 1957, 26, № 1, 13—38 (итал.; рез. англ.)

Амид камфен-1-карбоновой к-ты $C_{11}H_{17}ON$ кристаллизуется в монокл. сингонии. Простые формы: {100}, {001}, {102}, {$\bar{1}$01}, {110}; *a* 14, 318, *b* 7,335, *c* 10, 069 A, β 107°10', ρ 1,1758, $Z = 4$, ф. гр. $P2_1/m$. Показатели преломления: $n_p = 1{,}5739$, $n_m = 1{,}5821$; $n_g = 1{,}6064$; спайность по {100}. О. Гайсинская

27704. **Кристаллографическое изучение структуры оксима кетоцинеола. Галли** (Studio cristallografico-strutturale sull' ossima del chetocineolo. Galli Mario), Period. mineral., 1957, 26, № 1, 39—62 (итал.; рез. англ.)

Кристаллы оксима кетоцинеола $C_{10}H_{16}O{=}N{-}OH$ (т. пл. 139—140°, мол. в. 183) ромбич. сингонии; найдены простые формы {100}, {010}, {110}, {011}, {101}, {111}; *a* 12, 839, *b* 12, 944, *c* 6, 186 A. ρ 1,1852, $Z = 4$, ф. гр. $P\ 2_12_12_1$. Показатели преломления : $n_p = 1{,}5277$, $n_m = 1{,}5305$, $n_g = 1{,}5922$, спайность по {010}.

Из резюме автора

27705. **Кристаллографические данные для артабсина. Ханиц, Бауэр** (Kryštálové údaje o artabsine. Hanic F., Bauer J.), Chem. zvesti, 1957, 11, № 7, 418—424 (словацк.; рез. русск., нем.)

Рентгенографически определены (Cu-K_α) параметры решетки для артабсина $C_{15}H_{20}O_3$: *a* 9,22, *b* 15,94, *c* 8,86 A, $Z = 4$, ρ (изм.) 1,25, $n_p (\parallel c) = 1{,}4996$, $n_m (\parallel a) = 1{,}6126$, $n_g (\parallel b) = 1{,}6277$. О. Гайсинская

27706. **Кристаллическая структура 1-фенил-2-меркапто-4-аработетраоксибутилимидазола. I. Кристаллическая модификация А. Бру, Перес-Родригес, Рольдан-Гонсалес. II. Кристаллическая модификация В. Бру, Куберо, Рольдан-Гонсалес** (Estructura cristalina del 1-fenil-2-mercapto-4-arabotetrahidroxibutil-imidazol. Modificacion cristalina A. I. Brú L., Pérez Rodríguez M., Roldán González L. Modificacion chistalina B. II. Brú L., Cubero Mercedes, Roldán González L.), An. Real. soc. esp. fís. y quím., 1957, A53, № 7-8, 149—154; 155—160 (исп.; рез. англ.)

I. Определены параметры монокл. решетки А-модификации: *a* 14,78, *b* 10,39, *c* 4,72 A, β 93°31', $Z = 2$; ф. гр $P2_1$. Из проекции *hk*0 Паттерсона, полученной при помощи фотосумматора Эллера, найдены параметры атома S. Из проекции Фурье определены ориентация молекулы и примерные координаты других атомов.

II. Параметры ромбич. решетки В-модификации: *a* 9,55, *b* 12,32, *c* 11,45 A, $Z = 4$, ф. гр. $P2_12_12_1$. Из проекции Паттерсона, построенной при помощи фотосумматора Эллера, найдены координаты атома S. Применением метода оптич. трансформации в сочетании с методом перестановок Вульфсона и соотношением Захариасена для зависимости между фазами и структурой определены положения фенильных колец и координаты атомов C. Г. Гольдер

27707. **Трехмерная функция Паттерсона для рибонуклеазы. II. Магдофф, Крик, Лудзати** (The three-dimensional patterson function of ribonuclease II. Magdoff Beatrice S., Crick F. H. C., Luzzati V.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 2, 156—162 (англ.)

В процессе структурных исследований белка рибонуклеазы для одной из модификаций — рибонуклеазы II (ф. гр. $P2_1$, *a* 30,28, *b* 38,39, *c* 53,16, β 105,83°, $Z = 2$), была построена трехмерная паттерсоновская функция. Измерение интенсивностей производилось на дифрактометре со спец. насадкой для исследования монокристаллов. Погрешности измерений, обусловленные поглощением в кристалле, колебанием его влажности и неточной установкой прибора, не учитывались, так как они были малы. Однако была произведена поправка на поглощение рентгеновских лучей в капилляре, в который помещался кристалл во время съемки. Расчету функции Паттерсона предшествовало построение функции, характеризующей зависимость *I* (ср.) от $1/d$. На ней выявились 2 максимума, характерные для белковых структур при $d \sim 5$ A и $d \sim 10$ A, а также максимум возле начала координат, обуслов-

ленный резкой разницей электронной плотности молекул белка и жидкости, входящей в кристалл. Этот максимум был вычтен из общей кривой рассеяния посредством специально подобранной экстраполяционной ф-лы. Ряд был построен по 5700 интерференциям через интервалы $a/40$, $b/40$, $c/80$ с помощью IBM-машины. Наиболее характерной особенностью ряда является наличие сферич. оболочки радиусом 5 А с высокой плотностью векторов. Плотность векторов неравномерна, большая часть их концентрируется в нескольких направлениях. Эти результаты не согласуются с принятым ранее представлением о расположении α-спиралей вдоль оси c кристалла. Они указывают, что α-спирали могут располагаться вдоль нескольких направлений, среди которых преимущественным должно быть направление, составляющее угол 30° с осью c, что согласуется с результатами измерения дихроизма ИК-спектров поглощения (Elliot A., Proc. Roy. Soc., 1952, A211, 490). Второй особенностью ряда является усиление плотности векторов в плоскостях $y = 0$ и $y = 1/2$. Это объясняется тем, что плоскости паттерсоновской функции $y = 0$ и $y = 1/2$ для пространственной группы $P2_1$ являются плоскостями симметрии, и случайные вектора, не обусловленные симметрией пространственной группы, приобретают в этих плоскостях двойной вес. Наличие сравнительно большого числа таких векторов характерно для сложных белковых структур. Полученные данные позволили лишь указать на харкеровских сечениях области, куда не могут попасть векторы, связывающие центральные части молекул. Эти результаты согласуются с ранее высказанными предположениями о расположении молекул в ячейках (РЖХим, 1956, 74197). А Андреева

27708. **Электронная дифракция от кристаллов, содержащих дефекты наложения. II. Уилан, Херш** (Electron diffraction from crystals containing stacking faults: II. Whelan M. J., Hirsch P. B.), Philos. Mag., 1957, 2, № 23, 1303—1324 (англ.)

Приводятся электронномикроскопич. снимки и электронограммы тонких пленок аустенитной нержавеющей стали, обнаруживающие интерференционную «бахрому», обусловленную дефектами наложения слоев по плоскости (111) гранецентр. решетки. Для детальной интерпретации эффектов используется динамич. теория рассеяния электронов, изложенная в 1-й части работы авторов (часть I, РЖХим, 1958, 16880). Дается подробное толкование «бахромы» как на электронномикроскопич. снимках, так и на электронограммах с учетом толщины образца, изгиба и наклона его, расходимости пучка и пр. Авторы считают, что на электронномикроскопич. снимках в проходящем пучке могут обнаруживаться отдельные ошибки наложения и полагают, что подобное исследование может выяснить, происходят ли бездиффузионные превращения за счет движения частичных дислокаций. Б. Пинес

27709. **Изменение интенсивностей электронографических рефлексов в зависимости от размеров кристаллов. Кувабара** (Variation of electron diffraction intensity with crystal size. Kuwabara Shigeya), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 6, 637—643 (англ.)

Установлено, что относительные интенсивности рефлексов электронограмм от пленок Al, Ag, Au, NaCl, KCl, полученных напылением в вакууме на целлулоидные подложки, зависят от размеров кристалликов. Уже с размеров ~100 А наблюдаются отклонения от значений, определяемых кинематич. теорией. Показано, что при вычислении интенсивностей в электронографии нельзя пренебрегать температурным фактором. Б. Звягин

27710. **Метод исключения эффекта первичной экстинкции в дифракции электронов. Хондзё, Китамура** (A method of eliminating the primary extinction effect in electron diffaction. Honjo Goro, Kitamura Norihisa), Acta crystallogr., 1957, 10, № 8, 533—534 (англ.)

В связи с тем, что, как показано Кувабара (см. пред. реф.), начиная с размеров кристалликов 100 А кинематич. ф-лы интенсивностей дифракции электронов становятся несправедливыми, предлагается исключать влияние динамич. эффектов экстраполяцией кривых $I(\lambda)$ к значению $\lambda = 0$, чтобы из предельного значения интенсивностей $I(0)$ можно было находить структурфакторы F согласно равенству $\mathrm{In}\, J = \mathrm{In}\,|F|^2 - {}^1/_3 c^2 |F|^2 H^2 \lambda^2 + \mathrm{const}$ (c — постоянная, H — толщина кристалла). Это было осуществлено экспериментально для пленок Al толщиной ~200 А, исследованных при напряжениях от 10 до 240 *кв*, в высоковольтном электронном микроскопе Хитачи. Б. Звягин

27711. **Электронограммы от нового вида сплавов олово-висмут. Бюлов** (Elektronenbeugungsaufnahmen von neuartigen Zinn — Wismut-Legierungen. Bülow H.), Z. Phys., 1957, 148, № 3, 321—332 (нем.)

Пленки приготовлялись испарением маленьких шариков (диам. 0,5—0,6 *мм*) готового сплава на подложку из коллодия при 4,2° К. Из электронограмм и измерения сопротивления слоя установлено существование двух областей конц-ий (от 0 до 50 ат. % и от 50 до 100 ат. % Bi) с различными свойствами. Найдена зависимость т-ры перехода от процентного содержания Bi и толщины слоя. По изменению сопротивления и электронограммам можно представить процесс кристаллизации. Л. Татаринова

27712. **Магнетохимический и кристаллографический анализ ферромагнитных окислов с помощью дифракции электронов. Ямагути, Хори** (Magnetochemische und kristallographische Analyse der ferromagnetischen Oxyde mittels Elektronenbeugung. Yamaguchi Sh., Hori T.), Z. analyt. Chem., 1957, 158, № 5, 360—361 (нем.)

Получены электронограммы (ЭГ) для ферромагнитных окислов: NiO (I), Fe_3O_4 (II), γ-Fe_2O_3 (III), а также для Al_2O_3 (IV), снимавшихся вместе с Au. В-ва получались по ранее описанной методике (РЖХим, 1958, 838). В результате дифракции электронов ферромагнитными в-вами на ЭГ I, II, III кольца, соответствующие окислу, и кольца Au не концентричны. На ЭГ IV кольца концентричны. По мнению авторов, описанное явление может быть использовано в качеств. анализе III группы. П. Зоркий

27713. **Структура электроосажденных металлов. Уэйл, Рид** (The structure of electrodeposited metals. Weil Rolf, Read Harold J.), Metal Finish., 1955, 53, № 12, 60—64 (англ.)

Электронографически изучена структура электролитич. осадков Ni, Co и Cu. Обнаружена зависимость кристаллич. структуры и дисперсности осадков от характера ванны, значения pH, т-ры и плотности тока. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 60846. И. Третьяков

27714. **Вторичная электронная эмиссия монокристаллов MgO. Уэттен, Лапонский** (Secondary electron emission of single crystals of MgO. Whetten N. Rey, Laponsky A. B.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 4, 515—516 (англ.)

Показано, что коэф. вторичной электронной эмиссии покрытой газом поверхности монокристалла MgO достигает ~20—25 при давл. 10^{-7}—10^{-10} *мм* рт. ст. и не зависит от давления. Г. Степанов

27715. **О функциях и металлах. Ломбар** (Impromptu sur les fonctions et les métaux. Lombard

Jean), Rev. gén. sci. pures et appl., 1957, **64**, № 1-2, 29—38 (франц.)

27716. **Изотропное вращательное броуновское движение.** Ферри (Isotropic rotational Brownian motion. Furry W. H.), Phys. Rev., 1957, **107**, № 1, 7—13 (англ.)

Рассчитано броуновское изменение ориентации твердого тела в случае отдельных случайных бесконечно малых вращений, вероятности которых не зависят от направления оси вращения (изотропный случай). Вычисления выполнены при помощи кватернионов; наиболее важные ф-лы получаются выраженными через угол поворота и ориентации оси вращения. Единственное решение, т. е. распределение ориентаций, возникающих из частных начальных ориентаций, найдено в виде рядов, быстро сходящихся для не очень малых времен. Решение можно выразить при помощи ξ-функций, так что имеются подходящие ряды, быстро сходящиеся и при малых временах. Резюме авторов

27717. **Константа Маделунга для некоторых кубических кристаллов.** Бенсон, Зеггерен (Madelung constants of some cubic crystals. Benson G. C., Zeggeren F. van), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 5, 1083—1085 (англ.)

Описан простой способ вычисления константы Маделунга (КМ) для кристаллов типа CsCl. Вычислены значения КМ для решеток типа CaF_2 и типа ZnS с 10 десятичными знаками, исходя из линейной зависимости между КМ этих кристаллов и КМ кристаллов типа NaCl и типа CsCl. В. Урбах

27718. **Диэлектрические потери и дефекты решетки глинистых минералов.** Киймейлен, Декайзер (Dielectric loss of and defects in clay minerals. Van Keymeulen J., Dekeyser W.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 1, 172—175 (англ.)

Измерена зависимость диэлектрич. потерь $tg\delta$ от частоты ν (100 *гц* — 20 *Мгц*) при 20—300° для каолинитов различных месторождений. Все кривые $tg\delta = f(\nu)$ имеют максимум, который смещается в сторону высоких ν при повышении т-ры. Зависимость $lg\nu$(макс.) $= f(1/T)$ для всех каолинитов выражается прямыми, из наклона которых определена энергия активации U реориентации диполей, входящая в ур-ние $2\pi\nu(\text{макс.})\tau_0 = \exp(-U/kT)$. Для различных каолинитов U колеблется от 0,69 до 0,83 *эв*. Для полностью обезвоженных каолинитов зависимость $tg\delta = f(\nu)$ линейна. На основании рассмотрения возможных точечных дефектов в решетке каолинита и сопоставления результатов с данными для галогенидов щелочных металлов сделан вывод, что диполь, обусловливающий максимумы на кривых $tg\delta = f(\nu)$, представляет собой группу, возникшую в результате замещения иона Al^{3+} в октаэдрич. слое на 2-валентный катион и вакантный узел иона OH^-. Предложен механизм дегидратации каолинита: молекулы H_2O покидают кристалл. путем межслойной диффузии с участием OH^--вакансий. А. Хейнман

27719. **Расчет поверхностной энергии кристаллов галогенидов щелочных металлов.** Зеггерен, Бенсон (Calculation of the surface energies of alkali halide crystals. Zeggeren F. van, Benson G. C.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 5, 1077—1082 (англ.)

Выполненный ранее (Shuttleworth R., Proc. Phys. Soc., 1949, A62, 167) по теории Борна — Майера расчет поверхностной энергии кристаллов галогенидов Na и K распространен на галогениды остальных щел. металлов. Получены быстро сходящиеся суммы для вкладов электростатич. сил и сил ван-дер-Ваальса в поверхностную энергию решетки кристаллов обобщенного NaCl-типа. Численный расчет этих сумм произведен для частных случаев граней {100} и {110} кристалла NaCl-типа и грани {110} кристалла CsCl-типа. По этим данным вычислены поверхностные энергии для грани {100} NaCl-типа и для грани {110} CsCl-типа для всех солей. В. Урбах

27720. **Поверхностные состояния на поверхностях кремния и германия.** Стац, Де-Марс, Дэйвис, Адамс (Surface states on silicon and germanium surfaces. Statz H., deMars G., Davis L., Jr, Adams A., Jr), Phys. Rev., 1957, 106, № 3, 455—464 (англ.)

27721. **Диффузия ионов и электронов. II.** Эль (Diffusion von Ionen und Elektronen. II. Oel H. J.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, **12**, № 3-4, 264—271 (нем.)

Часть I см. РЖХим, 1957, 50561.

27722. **Диффузия Cu в PbS.** Блум, Крёгер (De diffussie an Cu in PbS. Bloem J., Kröger F. A.), Chem. weekbl., 1957, **53**, № 1, 1—4 (гол.)

Из эксперим. результатов сделан вывод, что Cu в виде ионов Cu^+ стремится занять узлы решетки Pb^{2+}. При т-рах $> 500°$ Cu^+ диффундирует преимущественно по Pb^{2+}-вакансиям, а при т-рах $< 500°$ — по междоузлиям. При низких т-рах в атмосфере H_2 или H_2S возможна диффузия Cu как внутрь кристаллов PbS, так и наружу из кристаллов PbS на их поверхность. А. Хейман

27723. **Диффузия в золоте и сплавах золото-серебро.** Мид, Берченалл (Diffusion in gold and Au-Ag alloys. Mead H. W., Birchenall C. E.), J. Metals, 1957, 9, № 7, Sec. 2, 874—877 (англ.)

Измерен коэф. самодиффузии в Au и сплавах Au с Ag при 650—1000°. Для чистого Au (99,99%), сплавов с 75 ат. % Au и 25% Au и чистого Ag (99,99%) получены соответственно значения энергии активации диффузии: 42,9; 40,7; 42,8 и 46,4 *ккал/моль*, и предэкспоненциальных множителей ур-ния диффузии: 0,14; 0,041; 0,064 и 0,41 *см²/сек*. Изучена взаимная диффузия указанных выше в-в. Результаты, полученные для сплава Au-Ag, проанализированы с применением ур-ния Даркена. Получено хорошее согласие для коэф. взаимной диффузии и самодиффузии. И. Д.

27724. **Получение и свойства монокристаллов твердых растворов титанатов бария и свинца и монокристаллов титаната свинца.** Шолохович М. Л., Фесенко Е. Г., Крамаров О. П., Ходаков А. Л., Докл. АН СССР, 1956, **111**, № 5, 1025—1028

27725. **Растворение атомов инертного газа в металлах.** Риммер, Котрелл (The solution of inert gas atoms in metals. Rimmer D. E., Cottrell A. H.), Philos. Mag., 1957, **2**, № 23, 1345—1353 (англ.)

27726. **Измерение упругих констант LiF в диапазоне температур 4,2—300° К ультразвуковым методом.** Бриско, Скуайр (Elastic constants of LiF from 4.2° K to 300° K by ultrasonic methods. Briscoe C. V., Squire C. F.), Phys. Rev., 1957, **106**, № 6, 1175—1177 (англ.)

27727. **Поглощение ультразвука в германии и кремнии.** Блатт (Ultrasonic attenuation in germanium and silicon. Blatt F. J.), Phys. Rev., 1957, **105**, 1118—1119 (англ.)

27728. **Физико-химическая теория пластичности.** Губкин С. И. (Teoria fizico-chimică a plasticității. Gubkin S. I.), An. Rom.-Sov. Metalurgie și constr. mașini, 1957, **11**, № 2, 20—37 (рум.)

Перевод. См. РЖХим, 1957, 47360.

27729. **О влиянии поляризационных явлений на термическую устойчивость твердых веществ.** Алексеенко Л. А., Сб. научн. работ. Ин-т химии АН БССР, 1956, вып. 5 (1), 36—50

Указана роль поляризационных явлений в топохим. разложении нитратов и хлоратов. Термич. устойчивость нитратов и хлоратов сопоставлена с изменением поляризационных характеристик катиона. Классифи-

кация нитратов по хим. типу их термич. разложения рассмотрена с учетом поляризационных явлений и обоснована последними. Изменение характера распада одного и того же нитрата или хлората при различных т-рах трактуется как результат изменения поляризующей способности катиона. Показано, что поляризационный подход позволяет охватить единой трактовкой опытные данные об устойчивости аммиакатов галогенидов кобальта, никеля, меди, щел.-зем. металлов. Резюме автора

27730. **Оптические свойства и размеры кристаллической ячейки кордиерита и индиалита. Иияма** (Optical properties and unit cell dimensions of cordierite and indialite. Iiyama Toshimichi), Mineral J., 1956, 1, № 6, 372—394 (англ.)

Изучены оптич. свойства и размеры ячейки 3 модификаций $(Mg, Fe^{2+})_2 \cdot Al_4Si_5O_{18}$: индиалита, высоко- и низкотемпературного кордиеритов. Установлено, что размеры ячейки у кордиерита больше, чем у индиалита, а оптич. свойства кордиеритов зависят от т-ры их образования. Показатели преломления вулканич. кордиерита значительно ниже показателей преломления кордиеритов из пегматитов и метаморфич. пород. В. Кудряшова

27731. **Оптические свойства и окисление пленок титана, полученных испарением. Хасс, Брадфорд** (Optical properties and oxidation of evaporated titanium films. Hass Georg, Bradford Alan R.), J. Opt. Soc. America, 1957, **47**, № 2, 125—129 (англ.)

Измерением оптич. свойств тонких пленок чистого (99,9%) Ti, напыленных в высоком вакууме на плавленный кварц или стекло со скоростью 40—100 А/*сек* по ранее описанному методу (РЖХим, 1957, 43831), установлено, что при комнатной т-ре скорость окисления (v) Ti составляет ~ 35 A TiO_2 в месяц, т. е. почти равна v Al; с повышением т-ры v Ti возрастает быстрее, чем v Al. Г. Леви

27732. **К теории рассеяния света вблизи точек фазового перехода второго рода. Кривоглаз М. А., Рыбак С. А.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1957, 33, № 1 (7), 139—150 (рез. англ.)

Рассмотрено рассеяние света сегнетоэлектрич. или ферромагнитными кристаллами вблизи точек фазового перехода 2-го рода. Расчет проведен как для однокомпонентных кристаллов, так и для твердых р-ров. В качестве примеров рассмотрено рассеяние кристаллами типа $BaTiO_3$, а также кристаллами типа сегнетовой соли или KH_2PO_4. Исследовано влияние внешнего поля на рассеяние света. Резюме авторов

27733. **Оптический спектр пропускания титаната бария. Яценко А. Ф.**, Ж. техн. физики, 1957, **27**, № 10, 2422—2424

27734. **Оптическое исследование полиморфных модификаций сернистого марганца. Бацанов С. С., Копытина В. В.**, Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 3, 227—236

27735. **Оптические свойства колеманита. II. Шредер** (Zur Optik des Colemanits. II. Schröder Alfred), Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1957, № 6, 141—146 (нем.)

27736. **Краевое поглощение и излучение CdS. Зейверт** (Die Absorption und Emission im Bereich der «Kante» bei CdS. Seiwert R.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, 207, № 1-2, 141—146 (нем.)

Измерено температурное смещение края собственного поглощения CdS (I) в неполяризованном свете при 21—980° K. В этом интервале т-р $d\Delta E/dT$ (в *эв*/°K) изменяется от $-3{,}2 \cdot 10^{-4}$ до $-7{,}6 \cdot 10^{-4}$. Критически рассмотрены литературные данные по спектрам поглощения и излучения I в области края собственного поглощения. Сделан вывод, что линейчатая флуоресценция I в области 4850—5100 А, наблюденная Грийо (РЖХим, 1956, 74234) и приписанная этим автором экситону, скорее обусловлена примесями и дефектами решетки. А. Хейнман

27737. **Водородоподобная серия линий в спектре кристалла сульфида кадмия у края основного поглощения. Гросс Е. Ф., Разбирин Б. С.**, Ж. техн. физики, 1957, 27, № 6, 1398—1399

См. также РЖХим, 1958, 23980.

27738. **Люминесценция твердых тел (II). Сионоя** (Shionoya Shigeo), Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1957, 11, № 2, 15—24 (японск.)

Обзор. Библ. 45 назв. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 76503.

27739. **Термолюминесценция Na_2SO_4 и $PbSO_4$ и смешанных сульфатов, карбонатов и окислов. Мур** (Termoluminescence of sodium sulfate and lead sulfate, and miscellaneous, sulfates, carbonates, and oxides. Moore Louise E.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 5, 636—639 (англ.)

Исследована термолюминесценция (ТЛ) различных сульфатов, карбонатов и окислов (ч. д. а. и спектрально чистых) и влияние на нее примесей, кристаллизационной воды, перекристаллизации и измельчения. Возбуждение производилось γ-лучами Co^{60} при 0°. Табулированы пики термовысвечивания для сульфатов Li, Na, K, Mg, Sr, Ca, Ba, Cd, Pb, Tl, Mn. Сульфаты Ag, Ni, Cu и Fe не обнаруживают ТЛ. Измельчение $LiSO_4 \cdot H_2O$ создает новый устойчивый пик при 230—260°. $CaSO_4$ и $MnSO_4$, содержащие примеси, обнаруживают ТЛ и без возбуждения. Некоторые сульфаты обнаруживают ТЛ даже после тщательной очистки, другие (напр., $PbSO_4$) светятся только в присутствии примесей, которые сами по себе не люминесцируют. Дегидратация $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ в процессе нагревания создает дефекты решетки и вызывает появление новых пиков свечения. Спектрально чистые Li_2CO_3 и Tl_2CO_3 обнаруживают слабую ТЛ, Na_2CO_3, $CaCO_3$ и $BaCO_3$ — сильную, а у $BeCO_3$, $CsCO_3$ и K_2CO_3 ТЛ отсутствует. Спектрально чистые BeO, MgO, Al_2O_3 и ThO_2 обнаруживают сильную ТЛ; в Ag_2O, Bi_2O_3, CdO, Cr_2O_3, CuO, Fe_2O_3, Mn_3O_4, MoO_3, Sb_2O_4 SiO_2, SnO_2, Ta_2O_5, TiO_2, Tl_2O_3, U_3O_8, V_2O_5, WO_3 и Si ТЛ отсутствует. А. Хейнман

27740. **Исправление к статье: Юлс, Стед. «Люминесценция и электропроводность, связанные с дефектами решетки щелочногалоидных кристаллов»** (Corrigendum. Ewles J., Stead J. C.), Proc. Phys. Soc., 1956, B69, № 5, 591 (англ.)

К РЖХим, 1957, 74227.

27741. **О колебательном спектре карборунда. Матьё, Пуле** (Sur le spectre de vibration du carborundum. Mathieu Jean-Paul, Poulet Henri), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 23, 2794—2796 (франц.)

27742. **Пленки бора. Барнс, Маккензи, Эйвс** (Boron films. Barnes D., Mackenzie R. B., Aves R. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, № R/M 125, 4 pp., 2 pp., ill.) (англ.)

Нанесением на различные подложки приготовлены тонкие пленки B высокой чистоты (испарением B в вакууме из Ta-тигля) и изучены их оптич. свойства. А. Ш.

27743. **Оптическая энергия активации монокристаллических пластинок *м*-диоксибензола (резорцина). Роледер** (Optyczna energia aktywacji monokrystalicznych płytek *m*-dwuhydroksybenzenu (rezorcyna). Rohleder Józef), Roczn. chem., 1956, 30, № 3, 1001—1002 (польск.)

Исследован УФ-спектр поглощения твердых монокристаллич. пластинок резорцина в связи с исследованиями его полупроводниковых свойств. Н. Wróblowa

27744. **Фотопроводимость фталоцианинов в присутствии кислорода. Борнман** (Photoconduction of

phthalocyanines in presence of oxygen. Bornmann John A.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 2, 604—605 (англ.)

Обнаружено, что O_2 не влияет на темновой ток $i_т$ и фототок $i_ф$ фталоцианина, не содержащего металл. В случае фталоцианина-Cu (I), -Co (II) и -Pb (III) $i_т$ линейно возрастает с парц. давлением O_2 p_{O_2}. Для I и II $i_ф$ изменяется приблизительно по изотерме адсорбции Ленгмюра с изменением p_{O_2}. Для I, II и III при $p_{O_2} < 1$ *мм* рт. ст. $i_ф$ при освещении быстро достигает стационарного значения, при $p_{O_2} > 1$ *мм* рт. ст. $i_ф$ продолжает возрастать в течение 2 час., а после прекращения освещения падает до некоторого стационарного значения $i_т$ (превышающего исходное значение $i_т$). Для I и III кривые спектрального распределения $i_ф$ в области 300—1000 *мμ* соответствуют кривым оптич. поглощения. Для I, II и III $i_т$ и $i_ф$ в атмосфере O_2 подчиняются закону Ома. А. Хейнман

27745. **Влияние примесей на фотопроводимость окиси цинка. Папазян, Флинн, Тривич** (Influence of impurities on the photoconductance of zinc oxide. Papazian Harold A., Flinn Paul A., Trivich Dan), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 2, 84—92 (англ.)

Конденсаторным методом исследована фотопроводимость порошкообразных образцов чистого ZnO и ZnO с примесями Li, Cu, Al, Ga. Фототок зависит от предшествующих облучений образца светом. Такая «память» связана, по-видимому, с тем, что под действием света в ZnO возникают не только носители тока, но и устойчивые ловушки для них. Конц-ия ловушек и скорость нарастания фототока чувствительны к конц-ии примесей и к т-ре. Между началом освещения и появлением фототока наблюдается, особенно при малых интенсивностях света, некоторый индукционный период. Это указывает на то, что процесс фотопроводимости включает какой-то процесс переноса возбуждений, возникших под действием света. Затухание фотопроводимости можно удовлетворительно представить в виде суммы двух процессов первого порядка. Предложен механизм для качеств. объяснения полученных результатов. Ш. Коган

27746. **Эксперименты по фотогальваномагнитному эффекту в германии. Бак, Мак-Ким** (Experiments on the photomagnetoelectric effect in germanium. Buck T. M., McKim F. S.), Phys. Rev., 1957, **106**, № 5, 904—909 (англ.)

27747. **Структурные коэффициенты внутреннего поля в сегнетоэлектриках со структурой типа перовскита. Жданов Г. С., Соловьев С. П., Веневцев Ю. Н.**, Кристаллография, 1957, **2**, № 5, 639—645

Критически рассмотрены имеющиеся в литературе данные о значениях структурных коэф. внутреннего поля в кристаллах со структурой типа перовскита. Установлена связь между структурными коэф. для случаев ориентировок диполей по направлениям [001], [011] и [111] в куб. ячейке типа перовскита. Вычислены структурные коэф. для тетрагон. ячейки титаната свинца при комнатной т-ре с учетом смещения ионов. Резюме авторов

27748. **Электрическое сопротивление и фазовые превращения лантана, церия, празеодима и неодима. Спеддинг, Дане, Герман** (Electrical resistivities and phase transformations of lanthanum, cerium, praseodymium, and neodymium. Spedding F. H., Daane A. H., Herrmann K. W.), J. Metals, 1957, **9**, № 7, Sec. 2, 895—897 (англ.)

Потенциометрическим методом в высоком вакууме исследовано электросопротивление образцов La, Ce, Pr и Nd высокой чистоты в интервале т-р от комнатной до соответствующей точки плавления. У Ce, Pr и Nd обнаружено по одному фазовому переходу (при 730, 792 и 862° соответственно), а у La — два: при 320—340 и 864°. Эти данные подтверждены рентгеноструктурными исследованиями. Д. Б.

27749. **Электрические свойства теллура в точке плавления и в жидком состоянии. Эпстейн, Фрицше, Ларк-Горовиц** (Electrical properties of tellurium at the melting point and in the liquid state. Epstein A. S., Fritzsche H., Lark-Horovitz K.), Phys. Rev., 1957, **107**, № 2, 412-419 (англ.)

27750. **Температурная зависимость проводимости MgO, индуцированной электронной бомбардировкой. Маршалл, Померанц, Шатас** (Temperature dependence of electronbombardment-induced conductivity in MgO. Marshall J. F., Pomerantz M. A., Shatas R. A.), Phys. Rev., 1957, **106**, № 3, 432—434 (англ.)

27751. **Проводимость натрия при низких температурах. Вудс** (The conductivity of sodium at low temperatures. Woods S. B.), Canad. J. Phys., 1956, **34**, № 2, 223—226 (англ.)

27752. **Эффект поля в германии на высоких частотах. Монтгомери** (Field effect im germanium at high frequencies. Montgomery H. C.), Phys. Rev., 1957, **106**, № 3, 441—445; (Erratum.—) **108**, № 6, 1647 (англ.)

27753. **Парамагнитные свойства некоторых солей элементов группы железа. Бозе А.**, Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, **21**, № 6, 802—816

С помощью уточненной методики Кришнана исследована парамагнитная анизотропия большого числа монокристаллов сильно гидратированных солей Cu(2+) и Ni(2+), изоморфных или близких по строению. Для всех этих солей константы анизотропии измерялись с точностью до 0,1% в интервале т-р от 90 до 300° K и выше (вплоть до точки перехода в поликристаллич. состояние). Предполагая в 1-м приближении, что группа парамагнитных ионов в рассматриваемых солях обладает тетрагональной симметрией, автор нашел анизотропию ионов, т. е. различие восприимчивостей ионов параллельно и перпендикулярно тетрагональной оси, равной $K_\parallel - K_\perp$ для Cu^{2+} и $K_\perp = K_\parallel$ для Ni^{2+}. Установлено также, что ориентация магнитных осей в кристаллах не определяется однозначно их симметрией и заметно меняется с т-рой, особенно при т-рах выше комнатной. Наблюдаемые изменения ориентации магнитных осей с т-рой целиком обусловлены вращением главных осей парамагнитных ионов в элементарных ячейках благодаря анизотропному тепловому расширению решетки. Исследовано также изменение анизотропии ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} с т-рой. Опыты показали заметные отклонения от теоретич. ф-л во всех исследованных солях. Эти отклонения объясняются изменением электрич. поля кристалла благодаря тепловому расширению решетки. Показано, что в случае солей Ni(2+) может быть рассчитана константа спин-орбитального взаимодействия путем измерения анизотропии при двух различных т-рах в пренебрежении температурными изменениями электрич. поля. Получаемое при этом значение отличается на 5% от значения (—324 *см*$^{-1}$), полученного спектроскопически для свободного Ni^{2+}. А. Пахомов

27754. **Определение минимального размера области спонтанной намагниченности кобальта по его парамагнитной восприимчивости. Кнапвост** (Die Bestimmung der Mindestgröße spontan magnetisierter Bereiche des Kobalts aus ihrem Paramagnetismus. Knappwost A.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, **12**, № 1-2, 30—46 (нем.)

Разработан способ определения миним. размеров ферромагнитных областей, который в отличие от предыдущих методов позволяет измерять не линейный размер области, а ее объем. Было обнаружено, что в начальной стадии выпадения зерен Co в пересыщ. смешанных кристаллах Cu—Co эти кристаллы обнаруживают сильный парамагнетизм: магнитная восприимчивость возрастает почти в 20 раз по сравнению с восприимчивостью гомог. смешанных кристаллов. Парамагнитная восприимчивость выделившихся зерен Co может быть подсчитана на основании теории Ланжевена по ф-ле $\chi = I^2 v/3\varrho kT$, где I — величина спонтанной намагниченности, v — объем спонтанно намагниченной области, ϱ — плотность Co, k — константа Больцмана, T — абс. т-ра. χ может быть найдена по методу измерения силы, действующей на исследуемое тело в неоднородном магнитном поле; она выражается ур-нием: $k = (\chi m/2l)(H^2_{\text{макс}} - H_2^2)$, где k — сила, действующая на образец, l — длина образца, m — масса выпавших в твердом р-ре зерен Co. Масса m определяется путем измерения электропроводности разбавляемых смешанных кристаллов после получения кривой зависимости электропроводности от конц-ии Co для гомог. твердого р-ра Cu—Co. Спонтанная намагниченность определяется тем же методом, что и χ, на относительно больших зернах Co, которые возникают при т-ре ~600°. Тот факт, что спонтанная намагниченность частиц, имеющих размер < 100 A, является функцией размеров зерен, учитывается методом итераций. Наименьший крит. объем зерен Co, при котором появляется спонтанная намагниченность, найден равным v = 1500 A.

А. Пахомов

27755. **Магнитная восприимчивость графита с нарушенной нейтронным облучением решеткой.** **Х о в, М а к - К л е л л е н д** (Magnetic susceptibility of neutrondamaged graphite. H o v e J o h n E., M c C l e l l a n d J. D.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 5, 1028—1030 (англ.)

Если графит подвергается облучению малым потоком быстрых нейтронов, то его электронные свойства меняются в двух направлениях: 1) изменяется (убывает) время релаксации электронов при рассеянии, 2) изменяется число электронов проводимости благодаря захвату их в местах нарушений решетки. При исследовании механизма радиационных нарушений решетки важно разделить эти 2 эффекта. Это можно сделать с помощью измерений магнитной восприимчивости графита, величина которой весьма чувствительна к изменениям эффективного числа электронов проводимости. Измерения магнитной восприимчивости графита, подвергнутого облучению быстрыми нейтронами, показали, что число захватываемых электронов, приходящихся на атом углерода (степень захвата), пропорционально t^{213}, где t — величина потока нейтронов. Однако, по мнению авторов, эта зависимость не может считаться абсолютно точной, так как данные измерений не являются достаточно хорошими.

А. Пахомов

27756. **Расположение протонов в кристаллах брусита.** **Э л л е м а н, В и л ь я м с** (Proton positions in brucite crystals. E l l e m a n D a n i e l D., W i l l i a m s D u d l e y), J. Chem. Phys. 1956, **25**, № 4, 742-744 (англ.)

Исследован магнитный резонанс протонов в монокристалле брусита в постоянном магнитном поле 7800 *гс*. Изучалась угловая зависимость формы резонансных кривых. Привлекая данные рентгеноструктурного анализа, авторы нашли, что все протоны расположены в плоскостях, перпендикулярных кристаллографич. оси *c*. Расстояние какой-либо из этих плоскостей до двух ближайших равны 0,69 ± 0,02 и 4,04 ± 0,02 A. В данной плоскости каждый протон окружен шестью соседями, расположенными в вершинах правильного шестиугольника со стороной 3,12 ± 0,02 A. Ось *c*, проведенная через любой протон, проходит через центр равностороннего треугольника, образованного протонами ближайшей плоскости. Протон, ближайший к данному, расположен в соседней плоскости на расстоянии 1,93 ± 0,02 A. Все расстояния O—H равны 0,98 ± ± 0,02 A. Все связи O—H направлены вдоль оси *c*. При такой структуре ИК-спектр OH в бруците должен состоять из одной полосы. Однако другие авторы наблюдали сложный ИК-спектр. Это говорит о том, что шестиугольники, образуемые протонами, искажены. Однако эти искажения, вероятно, слишком малы, чтобы быть обнаруженными методом магнитного резонанса.

Л. Шекун

27757. **Инфракрасный циклотронный резонанс в Bi, InSb и InAs в сильных импульсных магнитных полях.** **К и з, З у э р д л и н г, Ф о н е р, К о л м, Л а к с** (Infrared cyclotron resonance in Bi, InSb, and InAs with high pulsed magnetic fields. K e y e s R. J., Z w e r d l i n g S., F o n e r S., K o l m H. H., L a x B e n j a m i n), Phys. Rev., 1956, **104**, № 6, 1804—1805 (англ.)

Опыты проводились с ИК-светом, на длинах волн 10—22 μ, при комнатной т-ре, в импульсном магнитном поле H, достигавшем 320 *кгс*. Измерения велись с проходящим и с отраженным светом. Образцы InSb и InAs были *n*-типа. Приведена кривая зависимости эффективной массы m носителей от H для InSb. Значения m, определенные другими авторами из опытов на более низких частотах, хорошо ложатся на кривую. При увеличении H от 0 до 250 *кгс* m линейно возрастает от 0,013 m_0 до 0,031 m_0 (m_0 — масса покоя электрона). Далее, до 320 *кгс*, m от H не зависит. Наблюден циклотронный резонанс в монокристалле металла Bi. Когда H направлено вдоль кристаллографич. направления [11$\bar{2}$0], наблюдается 2 резонансных пика, что соответствует двум различным эффективным массам. В направлении [10$\bar{1}$0] наблюдается 1 пик. Эффективные массы линейно возрастают с полем, принимая значения 0,006—0,026 m_0 для полей от 26 до 230 *кгс* (приведены кривые). Для InAs между 150 и 250 *кгс* $m \approx 0{,}03\ m_0$.

Л. Шекун

27758. **Ферромагнетизм электронов проводимости.** **К р и н ч и к Г. С.**, Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, 21, № 6, 869—878

Предложена модель ферромагнетизма, согласно которой в ферромагнетизме переходных металлов существенную роль, наряду с 3*d*-электронами, играют электроны проводимости. Считается, что выше точки Кюри распределение электронов по энергиям в переходных металлах правильно описывается обычной зонной теорией. Предполагается далее, что между 4*s*-электронами и 4*s*- и 3*d*-электронами обменное взаимодействие положительно, в то время как обменное взаимодействие между 3*d*-электронами, в противоположность принятому в настоящее время критерию ферромагнетизма Слэйтера — Бете, отрицательно. При понижении т-ры переходного металла от точки Кюри до абс. нуля указанное взаимодействие между электронами, не меняя формы энергетич. полос, приводит к переходу половины 4*s*-электронов в 3*d*-полосу и полному намагничиванию как 4*s*-, так и 3*d*-электронов. С точки зрения изложенной модели дается качеств. объяснение ряда эксперим. данных: а) конц-ий электронов проводимости в сплавах Fe-Ni, Ni-Co, Ni-Cu, полученных из измерений эффекта Холла; б) величин атомных магнитных моментов чистых металлов, бинарных сплавов из ферромагнитных компонентов, бинарных сплавов на основе Ni; в) величины, не зависящей от т-ры части парамагнитной восприимчивости Ni и его сплавов; г) величин факторов спектроскопич. расщепления Ni и его сплавов.

А. Пахомов

27759. **Ядерная релаксация через сверхтонкие взаимодействия ядер со спинами ионных остовов в ферромагнитных и антиферромагнитных кристаллах.** Митчелл (Nuclear relaxation by the hyperfine interaction with the ion core spins in ferromagnetic and antiferromagnetic crystals. Mitchell A. H.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 17—19 (англ.)

Произведен расчет времени решеточной релаксации ядерных спинов магнитных атомов в ферромагнитных и антиферромагнитных кристаллах, протекающей через сверхтонкие взаимодействия вида $A(IS)$ (I — спин ядра, S — спин ионного остова). Механизм релаксации заключается в рассеянии электронных спиновых волн; энергия ядерного спина передается при этом спиновой волне (изменяются волновое число и энергия волны). Расчет произведен отдельно для ферромагнитного и антиферромагнитного кристаллов. В обоих случаях релаксационные переходы появляются в первом приближении, что обязано тому, что спины I и S ориентированы под углом Θ друг к другу; I — вдоль внешнего поля, S — вдоль поля, образованного в результате наложения внешнего и внутреннего обменного полей. Вычисленные для ферромагнитного Co значения времени равны 400, 8, 0,3 сек. для т-р 4, 20, 77° K соответственно. Эти значения гораздо больше, чем времена ядерной релаксации, происходящей за счет рассеяния электронов проводимости (механизм Корринга). Таким образом, взаимодействия вида $A(IS)$ могут дать лишь малый вклад в ядерную релаксацию. Однако роль взаимодействий вида $A(IS)$ может стать доминирующей в непроводящих антиферромагнитных кристаллах. Расчеты автора дают для T_1 в MnF_2 значения $2\cdot10^{-5}$, 10^{-3}, 1 сек. для т-р 70, 20, 4° K соответственно. К. Валиев

27760. **Преимущественное направление роста в металлах.** Тиллер (Preferred growth direction of metals. Tiller William A.), J. Metals, 1957, 9, № 7, Sec. 2, 847—855 (англ.)

Развита теория для гранецентр. куб. металлов, позволяющая предсказать предпочтительную ориентацию, возникающую при застывании столбчатой зоны слитка. Э. Г.

27761. **Дискуссия по статье: Треко «Рекристаллизация и рост зерен в йодиде циркония».** Перриман (Recrystallization and grain growth in iodide zirconium by R. M. Treco. Discussion. Perryman E. C. W.), J. Metals, 1957, 9, № 4, Sec. 2, 528 (англ.)

К РЖХим, 1957, 33788.

27762. **К дислокационной теории испарения кристаллов.** Кабрера, Левин (On the dislocation theory of evaporation of crystals. Cabrera N., Levine M. M.), Philos. Mag., 1956, 1, № 5, 450—458 (англ.)

Подробно исследуется устойчивое состояние спирали на кристаллич. поверхности как при росте, так и при испарении кристалла. Показано, что при испарении кристалла имеется критич. значение ненасыщенности, за которым невозможно устойчивое состояние. При этом найдено, что центр дислокации не может остаться уединенным, и на выходе винтовой дислокации появляется микроскопич. углубление (ямка); кроме того, найдена ф-ла для скорости перемещения ступенек кристаллич. поверхности и даются условия ее применимости. И. А.

27763. **Начальные стадии роста тонких металлических пленок на подложке монокристалла серебра.** Ньюман (The initial stages of growth of thin metal films on a silver — crystal substrate. Newman R. C.), Philos. Mag., 1957, 2, № 18, 750—760 (англ.)

Пленки металлов толщиной до десятков A получались напылением на полированную грань (111) монокристалла Ag. Напыление производилось непосредственно в электронографе при давл. ⩽ 10^{-4} *мм* рт. ст. Pb, Tl и Ag кристаллизовались в виде ориентированных монослоев. В случае Pb этот эффект был уже заметен при средней толщине пленки ∼1 μ. В пленках Au и Ni кристаллизация начиналась с образования трехмерных кристаллов. Пленки Sn и Sb при толщине 8 μ аморфны. При увеличении толщины пленки этих металлов происходит спонтанная кристаллизация, и более толстые пленки Sn и Sb кристалличны. В некоторых случаях часть кристаллов пленки имеет произвольную ориентацию, причем доля произвольно ориентированных кристаллов увеличивается с увеличением толщины пленки. Явлений псевдоморфизма не наблюдалось. Е. Понятовский

27764. **Связь между формами роста и преимущественным направлением роста.** Розенберг, Тиллер (The relationship between growth forms and the preferred direction of growth. Rosenberg A., Tiller W. A.), Acta Metallurgica, 1957, 5, № 10, 565—573 (англ.; рез. франц., нем.)

Установлено, что морфология форм роста кристаллов Pb, возникающих при различных способах кристаллизации, находится в связи с габитусными гранями. С условиями затвердевания связано также и предпочтительное направление кристаллов столбчатой зоны слитка. В очищенном зонной плавкой Pb при застывании возникает преимущественная ориентация <111>. При добавке $5\cdot10^{-4}$ вес.% Ag образуется преимущественная ориентация <100>. Д. О.

27765. **Рост пластинок ртути из пара.** Серс (Growth of mercury platelets from the vapor. Sears Gerald W.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 4, 637—642 (англ.)

Изучены некоторые закономерности конденсации паров Hg на стекле. При небольших пересыщениях, когда рост кристаллов за счет образования двумерных зародышей невозможен, наблюдается образование нитевидных, а также тонких пластинчатых кристаллов, что может быть объяснено наличием на стеклянной подложке винтовых дислокаций соответствующих направлений, продолжающихся затем в кристаллах. Дан метод расчета толщины и механич. прочности вырастающих пластинок, основанный на анализе их тепловых колебаний. Г. Щербединский

27766. **О выращивании искусственных пьезоэлектрических кристаллов.** Фуруя (Furuya Naoomi), Яманаси дайгаку когакубу кэнкю хококу, Repts Fac. Engng Yamanashi Univ., 1957, № 8, 151—154 (японск.; рез. англ.)

Из рассмотрения микрофотографий выращенных кристаллов этилендиаминтартрата делаются выводы: а) габитус кристаллов при нестимулированной (1) и стимулированной (2) кристаллизации различен; б) в случае (1) форма радиальная, в случае (2) габитус такой же, как в природных кристаллах, и аналогичен габитусу кристаллов $K_2C_4H_4O_6\cdot{}^1/_2H_2O$; в) образование смолы (вследствие окисления р-ра с поверхности) деформирует кристаллы, причем, если ее мало или она вообще не образуется, скорость роста пропорциональна т-ре, в противоположном случае рост замедляется. О. Гайсинская

27767. **Простой метод получения монокристаллов ромбической окиси ртути.** Ауривиллиус, Карльсон (A simple procedure for the preparation of single crystals of orthorhombic mercury (II) oxide. Aurivillius Karin, Carlsson Inga-Britt), Acta chem. scand., 1957, 11, № 6, 1070 (англ.)

Монокристаллы ромбич. HgO получены нагреванием в течение 70 час. при 100—175° 1 ч. 0,1 *M* р-ра K_2HgJ_4 с 2 ч. 10—13 *M* р-ра NaOH в Au-трубке, помещенной в запаянную трубку из пирекса. Л. Ковба

27768. **Рост кристаллов льда.** Вулф (The growth of ice crystals. Wolff G. A.) Artific. Stimulat. Rain.

London — New York — Paris, 1957, 332—338. Discuss., 338—339 (англ.)

Исследовано образование кристаллов льда различного габитуса. Дан анализ роста кристаллов льда из пара в условиях квазиравновесия и в случае, когда равновесие у поверхности кристалла не установилось. В 1-м случае возникают последовательно грани (0001), $(10\bar{1}0)$, (1011), $(11\bar{2}0)$ и $(10\bar{1}2)$, во 2-м случае (0001), $(10\bar{1}0)$, (1012), $(10\bar{1}1)$ и $(11\bar{2}0)$. При высоких пересыщениях (т-ра от —8 до —20°), когда диффузия в паровой фазе определяет скорость процесса роста, образуются дендриты по $[11\bar{2}0]$. В электрич. поле образуются кристаллы игольчатого габитуса. Рассматривается также механизм образования куб. кристаллов льда. Н. Глики

27769. Узоры, выявляемые в природных кристаллах ZnS. **Бонтинк, Декейзер** (Decoration patterns in natural ZnS crysals. Bontinck W., Dekeyser W.), Physica, 1956, **22**, № 7, 607—618 (англ.)

В природные прозрачные кристаллы ZnS, деформированные и недеформированные, вводится избыток Zn или Ag путем нагревания в парах металла или путем электрофореза. Избыточный металл выделяется не по линиям дислокаций, как в ионных кристаллах, а в полостях, имеющих форму тонких чечевиц, вытянутых вдоль плоскостей {110} и трактуемых как локальные трещинки спайности, возникающие в процессе термообработки. Отдельные пятнышки внутри чечевиц располагаются вдоль направлений [001], $[1\bar{1}1]$, [111] и в процессе роста полостей распространяются по указанным направлениям. Полученные данные не дают возможности решить, является ли это дендритным ростом или ростом усов. М. Ш.

27770. Выделение кальция в природных кристаллах флюорита. **Бонтинк, Декейзер** (Precipitation of calcium in natural calcium fluoride crystals. Bontinck W., Dekeyser W.), Physica, 1956, **22**, № 7, 595—606 (англ.)

При нагревании в парах в недеформированных кристаллах природного флюорита выявляются узоры, которые интерпретируются как следы линий дислокаций. С помощью рентгеновского анализа и спектров поглощения показано, что появление всех линий узоров объясняется выделением Ca на порогах линейных дислокаций. М. Ш.

27771. Два различных закона двойникования пентаэритрита $C(CH_2OH)_4$. **Реннингер** (Zwei verschiedene Zwillingsgesetze bei Pentaerythrit, $C(CH_2OH)_4$. Renninger M.), Z. Kristallogr., 1957, **108**, № 5-6, 375—384 (нем.; рез. англ.)

Показано, что в некоторых случаях в кристаллах пентаэритрита можно наблюдать, кроме двойникования по (001), также двойникование по (100) или (110). Плоскости прорастания таких двойников пересекаются с плоскостями (110) без заметных закономерностей. Показано также, что двойникование по (100) или (110) можно обнаружить только рентгеновскими методами, а двойникование по (001) — только оптич. методами. К. Александров

27772. Поликристалл пирит-уранинит. **Кинг** (Pyrite-uraninite polycrystal. King A. G.), Amer. Mineralogist, 1957, **42**, № 9-10, 648—656 (англ.)

В образце руды из Колорадо под микроскопом наблюдалась следующая текстура: пирит и уранинит прослеживаются в виде тонких чередующихся слоев, параллельных граням кристалла пирита, находящегося в центре. Такая текстура может возникнуть или в процессе замещения, или же в ходе синтексиса (одновременного роста). Отсутствие постепенного перехода и различная ширина полос позволяют считать, что в данном случае имеет место поликристалл уранинита и пирита, возникший в результате синтексиса. Л. Б.

27773. Равновесная форма кристаллических тел. **Фулман** (The equilibrium from of crystalline bodies. Fullman R. L.), Acta metallurgica, 1957, **5**, № 11, 638—648 (англ.; рез. франц., нем.)

Проведено сравнение полной поверхностной свободной энергии φ_1 2- и 3-мерных монокристаллов, имеющих равновесную форму, удовлетворяющую правилу Вульфа, с φ_1 поликристаллич. образований (ПО) с радиальными и тангенциальными межкристаллитными поверхностями, содержащих такое же кол-во в-ва. В случае достаточно большой анизотропии уд. свободной энергии σ и достаточно малой σ на границе между кристаллами за счет исчезновения граней с высокой σ φ_1 может оказаться меньшей у ПО, чем у монокристаллов. Отмечается, что имеющиеся эксперим. данные об анизотропии и величине φ_1 и граничной свободной энергии недостаточны для выяснения вопроса о возможности образования термодинамически равновесных ПО в конкретных кристаллах. Обсуждается вопрос об относительной стабильности ПО различных типов. М. К.

27774. О механизме образования двойников деформации в гранецентрированном кубическом кристалле. **Окава** (On the mechanism of deformation twin in fcc crystal. Ookawa Akiya), J. Phys. Soc. Japan, 1957, **12**, № 7, 825 (англ.)

27775. О равновесной форме кристаллов в поле силы тяжести. **Белюстин А. В.**, Кристаллография, 1957, 2, № 5, 590—593

Рассмотрено влияние силы тяжести на равновесную форму кристалла, ограниченного гранями куба или ромбоэдра и находящегося на дне кристаллизатора. Получена ф-ла, связывающая высоту равновесного кристалла с поперечными размерами его. Исследованы изменения формы свободного и закрепленного кристалла $NaNO_3$, к которым приводят колебания т-ры р-ра. Резюме автора

27776. Межкристаллитные прослойки в гипсе. **Золотов В. А.** Докл. АН СССР, 1957, **115**, № 3, 534—536

Изучались межкристаллитные границы в чистом мелкозернистом гипсе Пешеланского месторождения Арзамасской области. Различными методами (кристаллооптич. исследования, хим. травление, прокрашивание, механич. испытания, исследование процесса дегидратации при нагревании) доказывается наличие межкристаллитных прослоек в гипсе, толщиной 0,002—0,01 *мм*. И. Аникин

27777. Кольцо краевой дислокации в кристалле сегнетовой соли. **Инденбом В. Л., Чернышева М. А.**, Докл. АН СССР, 1956, **111**, № 3, 596—598

Изменение доменной (двойниковой) структуры кристалла сегнетовой соли под воздействием напряжений исследовано оптич. методом, принципиально отличающимся от известного поляризационно-оптич. метода исследования напряжений. Приведена фотография кристалла, доменная структура которого соответствует кольцу краевой дислокации. Ориентировочные подсчеты дают для вектора Бюргерса величину порядка сотен ангстрем, таким образом, обнаруженная дислокация является макро-, а не микроскопической, а «лишняя плоскость» не является атомарной и может быть просто включением. Последнее предположение подтверждается фотографией доменной структуры кристалла с заметным продолговатым включением. Отмечаются недостатки работы Бонда и Андруса (РЖФиз, 1957, 6766). В. Б.-И.

27778. Ориентировка монокристаллов рутила, полученных методом плавления в пламени. **Таки, Кунитоми** (Taki Sadao, Kunitomi Minoru), Яманаси кайгаку когакубу кэнкю хококу, Repts Fac.

Engng Yamanashi Univ., 1956, № 7, 115—116 (японск.; рез. англ.)

Ориентировка монокристаллов рутила, полученных методом плавления в пламени, определялась оптич. путем. Установлено, что ось *c* параллельна направлению роста. И. Аникин

27779. **Природа граней кристаллов льда. Накая** (Surface nature of ice crystals. Nakaya Ukichiro), Artific. Stimulat. Rain. London — New York — Paris, 1957, 386—389. Discuss., 389 (англ.)

Изучена геометрия фигур травления, полученных на полированной поверхности льда, покрытой пленкой поливинилформаля. На плоскости (0001) образуются 6-угольные ямки со сторонами, параллельными сторонам *a* грани базиса; при продолжительном травлении возникает ступенчатая структура со слоями толщиной 3—16 μ. Термич. ямки травления получены экспонированием в течение 10—20 мин. кристалла в холодильной камере с относительной влажностью 80%. Плотность 6-угольных ямок на (0001) 10^7—10^8 *см*$^{-2}$; предполагается, что ямки совпадают с дислокациями в кристалле снега, а их расположение указывает на существование сетки дислокаций в кристалле. Н. Глики

27780. **Симметрия кристаллов снега. Толанский** (Symmetry of snow crystals. Tolansky S.), Nature, 1958, 181, № 4604, 256—257 (англ.)

Рассматривается симметричный рост отдельных «лучей» снежинки. Предполагается, что растущий кристалл представляет собой механически колеблющуюся систему со сложным, но симметричным расположением узлов и пучностей. Симметричный рост всех лучей снежинки объясняется одновременным отложением в-ва в местах локального демпфирования колебаний, возникающего в каждом луче в результате случайного отложения в-ва на одном из лучей. Н. Глики

27781 К. **Ахроматизм в рентгеновских лучах, применение к изучению дифракции лучей в 4%-ном твердом растворе Al-Cu в процессе структурного затвердевания. Себийо** (Achromatisme en rayonnement X, application à l'étude des raies de diffraction de la solution solide aluminium — cuivre à 4% au cours du durcissement structural. Sebilleau Francois. Châtillon — sous — Bagneux, Office nat. études et reche aéronaut., 957, 65 p., ill. 2000 fr.) (франц.)

27782 П. **Получение монокристаллов рутила. Билс, Миллер** (Preparation of monocrystalline rutile. Beals Malcolm D., Miller James F.) [National Lead Co.]. Пат. США 2756157, 24.07.56

Предложено получение почти прозрачных монокристальных булей рутила TiO_2 (**I**) с примесью 0,05—1,0% окисла Ga, образующего с **I** твердый р-р. Були получаются плавлением в окислительном пламени очень чистой и мелкой пудры **I**, размер частиц в среднем 0,1 μ. Указывается, что не должен применяться материал с размером частиц > 5 μ. Оптимальное соотношение объемов газов в пламени $O_2 : H_2 = 1 : 1$. Но и в этом случае були получаются почти всегда темносиними и поэтому требуют дополнительного окисления в токе воздуха или O_2 при 650—1500°, после чего они становятся почти водянисто-прозрачными. И. Аникин

См. также: Рентгеногр. исслед. 28141, 28169, 28171, 28197, 28223, 28229. Электроногр. исслед. 28020. Электрономикроскопич. исслед. 28168. Магнитный резонанс 27570, 27643. Фазовые превращения 27843, 27865, 27867—27869. Термодинамика 27832, 27836—27840. Магнитные св-ва 27592, 27593, 27640, 27656, 28206. Спектры и др. оптич. св-ва 27619, 27628, 27631, 27632, 27647, 28166. Природа хим. связи 27595, 27604. Приборы и оборудование 28537—28541, 28571

ЖИДКОСТИ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

Редактор *А. Б. Алмазов*

27783. **Выпуклые молекулы в неоднородных газах. Дополнение. Кихара, Оути** (Convex molecules in non-uniform gases. Supplement. Kihara Taro, Ouchi Akiji), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 9, 1052 (англ.)

Параметры, необходимые для вычисления характеристик твердых тел — моделей выпуклых молекул (РЖХим, 1958, 13675), табулированы для CS_2, CH_4, C_2H_4, $C_{10}H_8$, $C_{14}H_{10}$. Исправляется опечатка в основной работе. В. Цукерман

27784. **Теория газа. XXIII. Расчет коэффициентов конденсации и испарения. Дюкло** (Théorie des gaz. XXIII. Calcul des coefficients de condensation. Lois d'isocondensation. Duclaux Jacques), J. phys. et radium, 1957, 18, № 8-9, 505—511 (франц.)

Дается конкретное применение развитой ранее автором (РЖХим, 1956, 18679) теории конденсации, основными ур-ниями которой являются: $P(V-b)/RT = S_1/S_2$ и $C_1C_n = k_nC_{n+1}$, где P — давление, V — объем, b — коволюм теории Ван-дер-Ваальса, T — абс. т-ра, R — газовая постоянная, $S_1 = C_1 + C_2 + \ldots$; $S_2 = C_1 + 2C_2 + \ldots = 1/(V-b)$, C_i — конц-ия конденсированной группы на i молекул. Указывается метод расчета k_i и приводятся расчеты для ряда газов. К. Гуров

27785. **Протекание газов через капиллярные трубки с кольцеобразным сечением. Мерча** (Scurgeri prin tuburi capilare cu secţiune inelară. Mercea Victor), Studii şi cercetari stiint. Acad. RPR Fil. Cluj. Ser. I, 1955, 6, № 1-2, 79—105 (рум.; рез. русск., франц.)

Исследуется протекание газов через капиллярные сосуды с кольцеобразным сечением. Исходя из общего случая протекания через пространство между двумя концентрич. цилиндрами изучается в особенности случай, когда разность радиусов этих цилиндров мала. Результаты относятся и к конич. капиллярам и могут быть применены к вычислению клапанов. Из резюме автора

27786. **Потенциал отталкивания между двумя атомами гелия в нормальном состоянии. Фудзинага** (The repulsive potential between two normal helium atoms. Huzinaga Sigeru), Progr. Theoret. Phys., 1957, 18, № 2, 139—153 (англ.)

Методом ЛКАО — МО вычислен потенциал отталкивания между двумя нормальными атомами гелия. Главной идеей является то, что вводятся два различных эффективных заряда для орбиталей σ_g и σ_u, снимающих ограничения в величине заряда для обеих орбиталей. Установлено, что достигается заметное уточнение теоретич. расчета, но все же остается большое расхождение между теорией и опытом. Делается попытка подробно критически проанализировать современные методы расчетов. Резюме автора

27787. **Термодиффузия и приближение к стационарному состоянию в системах H_2—CO_2 и He—CO_2. Лонсдейл, Мейсон** (Thermal diffusion and the approach to the steady state in H_2—CO_2 and He—CO_2. Lonsdale Harold K., Mason Edward A.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 11, 1544—1551 (англ.)

Два цилиндрич. сосуда, один из которых содержал 2 коаксиальных электрода и работал как ионизационная камера, соединялись тонкой трубкой. Самодиффузия и термодиффузия (в случае термодиффузии сосуды имели разные т-ры) на этой аппаратуре наблюдалась путем включения в состав газа в одном из сосудов радиоактивного компонента $C^{14}O_2$ и на-

блюдения за током через ионизационную камеру. Изложена теория прибора. Измерения показали, что термодиффузионный фактор α_T, связанный с термодиффузионным соотношением k_T ф-лой $k_T = x(1-x)\alpha_T$ (x — мол. доля диффундирующего компонента), в интервале 194—423° К имеет вид: для H_2—CO_2 $\alpha_T = (0{,}866 \pm 0{,}011) - (110{,}3 \pm 3{,}1)T^{-1}$ и для He—CO_2 $\alpha_T = (0{,}988 \pm 0{,}009) - (11{,}59 \pm 0{,}69)T^{-2}$. Средние значения коэф. диффузии D_{12} (в *см²/сек*; в скобках — т-ры в °К): для H_2—CO_2 0,50 (259), 0,52 (282), 0,84 (358), для He—CO_2 0,50 (260), 0,52 (283), 0,70 (358). Результаты хорошо согласуются с измерениями другими методами. Параметры потенциалов exp—6 и 12—6 Леннард-Джонса, вычисленные по полученным величинам, также близки к литературным данным (для потенциала Леннард-Джонса силовые постоянные вычислялись по известному правилу средних геометрических и средних арифметических).

В. Цукерман

27788. **Коэффициенты диффузии систем Xe—Xe и Ar—Xe.** Амдур, Шацкий (Diffusion coefficients of the systems Xe—Xe and A—Xe. Amdur I., Schatzki T. F.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 5, 1049—1054 (англ.)

Считая ток ионизации мерой конц-ии радиоактивного изотопа, авторы измерили коэф. диффузии Ar^{37} и Xe^{131m} в Xe при —78°, 0° 57, 105° С. Точность измерений 1%. Беря потенциал Леннард-Джонса в виде $V(r) = \varepsilon[(r/r_m)^{-12} - 2(r/r_m)^{-6}]$, авторы получили для взаимодействия Xe—Xe $\varepsilon/k = 163°$ К, $r_m = 4{,}84$ А и для Ar—Xe $\varepsilon/k = 144°$ К, $r_m = 4{,}26$ А; оценки производились по приведенному интегралу столкновений Хиршфельдера. Найденные параметры потенциала хорошо согласуются с параметрами, вычисленными по данным о теплопроводности в исследованном температурном интервале, но расходятся с параметрами, полученными на основе вторых вириальных коэф. и кристаллич. свойств, а также с расчетами для высоких т-р по вязкости и теплопроводности.

В. Цукерман

27789. **Колебательная релаксация в смесях N_2O-H_2O и N_2O-D_2O.** Уайт (Vibrational relaxation in N_2O-H_2O and N_2O-D_2O mixtures. Wight Howard M.), J. Acoust. Soc. America, 1956, **28**, № 3, 459—461 (англ.)

Импульсным методом (частота $\sim$113 *кгц*) измерено поглощение в смесях N_2O-H_2O и N_2O-D_2O при разных отношениях частоты к давлениям в интервале 100—700 *кгц/атм* при 21°. Исследованные смеси содержали 0,39; 0,76; 1,13% D_2O и 0,39; 0,77; 1,14% H_2O. В сухом N_2O коэф. поглощения, рассчитанный на длину волны (μ), имеет максимум при 210 *кгц/атм*. В сухом N_2O эксперимент хорошо согласуется с расчетом, учитывающим наличие одного времени релаксации (τ). В смесях на основании опыта предполагается наличие двух времен релаксации: τ_1, обусловленного соударениями $N_2O \rightleftarrows N_2O$ (I) и τ_2, обусловленного соударениями $N_2O \rightleftarrows H_2O$ (II) или $N_2O \rightleftarrows D_2O$ (III). При добавках H_2O и D_2O $\mu_{макс}$ смещается в область более высоких частот, что свидетельствует о большей эффективности в отношении возбуждения колебательных состояний молекул N_2O соударений II и III по сравнению с соударениями I. Соударения II в 1,72 ± 0,10 раз более эффективны в отношении смещения положения $\mu_{макс}$ по сравнению с соударениями III. Возможно, что при соударениях II и III преимущественно возбуждаются деформационные колебания молекул N_2O.

Б. Кудрявцев

27790. **Определение скорости звука в шестифтористой сере импульсным методом.** Гласс, Холл (Determination of the speed of sound in sulfurhexafluoride in a shock tube. Glass I. I., Hall J. G.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 5, 1123 (англ.)

Описанным ранее методом (Glass I. I., J. Aeronaut. Sci., 1952, **19**, 286) скорость звука в SF_6 при 30,0° и 750 *мм* рт. ст. найдена равной 146,3 *м/сек*. Результат согласуется с литературными данными.

В. Цукерман

27791. **Дисперсия ультразвука в газообразной двуокиси серы.** Ламберт, Солтер (Ultrasonic dispersion in gaseous sulphur dioxide. Lambert J. D., Salter R.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A243**, № 1232, 78—83 (англ.)

Исследована скорость ультразвука в SO_2 в интервале f/p от 200 *кгц*$^{-1}$ *атм*$^{-1}$ до 7 *Мгц*$^{-1}$ *атм*$^{-1}$. Эксперим. точки во всех случаях удовлетворительно ложатся на кривые, полученные в предположении двух времен релаксации, τ_1 (первые числа) и τ_2 (третьи числа), с соответствующими вкладами в колебательную часть теплоемкости C_1 (вторые числа) и C_2 (четвертые числа): при 20° $5{,}6 \cdot 10^{-8}$; 1,19; $5{,}6 \cdot 10^{-7}$; 0,34, при 102° $8{,}9 \cdot 10^{-8}$; 1,45; $8{,}9 \cdot 10^{-7}$; 0,78; при 200° $5{,}0 \cdot 10^{-8}$; 1,62; $5{,}0 \cdot 10^{-7}$; 1,34. Времена релаксации всюду даны в сек., а теплоемкости — в *кал/моль*. Вычисления проводились по известным ф-лам (Buschmann K. F., Schäfer K., Z. phys. Chem., 1941, **B50**, 73). Меньшее время релаксации соответствует возбуждению нормального колебания 519 *см*$^{-1}$, а большее — возбуждению остальных нормальных колебаний. Для двух (519 и 1151 *см*$^{-1}$) нормальных колебаний вычислено среднее число столкновений, необходимое для потери кванта молекулой; отмечаются некоторые аномалии в зависимости этого числа от т-ры.

В. Цукерман

27792. **Сжимаемость газов. II. Смеси двуокиси углерода и гелия при 30°.** Харпер, Миллер. **III. Второй и третий вириальный коэффициенты смесей гелия и азота при 30°.** Креймер, Миллер (Compressibility of gases. II. Mixtures of carbon dioxide and helium at 30° C. Harper Robert C., Jr, Miller John G. III. The second and third virial coefficients of mixtures of helium and nitrogen at 30° C. Kramer George M., Miller John G.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 1, 36—39; **61**, № 6, 785—788 (англ.)

II. Известным методом (часть I, РЖХим, 1956, 9231) исследовались свойства смесей CO_2-He при 30° во всей области составов. Показано, что если рассчитывать 2-й вириальный коэф. смеси по правилу Леннард-Джонса и Кука: $B = x_1^2B_{11} + 2x_1x_2B_{12} + x_2^2B_{22}$ (x_1 и x_2 — мол. доли компонентов, B_{11} и B_{22} — 2-е вириальные коэф. чистых компонентов), то для $B_{12} \cdot 10^4$ (в *атм*$^{-1}$; в скобках даны соответствующие мол. доли He) следует принять: 8,71 (0,9742); 0,90 (0,9267); 9,17 (0,8873); 9,44 (0,8025); 9,40 (0,7266); 8,76 (0,6406); 8,47 (0,5629); 8,12 (0,4696); 6,05 (0,3576); 10,53 (0,2304); 5,50 (0,1160); 37,9 (0,0314). При этом эксперим. точки очень хорошо ложатся на теоретич. кривую.

В. Цукерман

III. По опубликованным ранее данным (Burnett E. S., J. Appl. Mechanics, Trans. ASME, 1936, **58**, A136) и на основе собственных наблюдений рассчитаны 2-й (B) и 3-й (C) вириальный коэф. (в *атм*$^{-1}$) смеси He-N_2 при 30° во всем интервале составов. Если B вычислять по ф-ле (x — мол. дробь): $B - x_1^2B_{11} + 2x_1x_2B_{12} + x_2^2B_{22}$, то $B_{He} = 4{,}631 \cdot 10^{-4}$ $(4{,}715 \cdot 10^{-4})$, $B_{He-N_2} = 8{,}779 \cdot 10^{-4}$ и $B_{N_2} = -1{,}416 \cdot 10^{-4}(-1{,}668 \cdot 10^{-4}$. Аналогично для $C = x_1^3C_{111} + 3x_1^2x_2c_{112} + 3x_1x_2^2C_{122} + x_2^3C_{222}$ найдено: $C_{He} = -4{,}519 \cdot 10^{-8}$ $(-4{,}697 \cdot 10^{-8})$, $C_{He-He-N_2} = 12{,}10 \cdot 10^{-8}$, $C_{He-N_2-N_2} = 48{,}08 \cdot 10^{-8}$, $C_{N_2} = 231{,}0 \cdot 10^{-8}$ $(238{,}2 \cdot 10^{-8})$

(в скобках даны средние значения, полученные экстраполяцией к $z = 1$). В. Анзигитов

27793. **Зависимость среднего заряда ионов от плотности окружающей среды. Нёйфельд, Снайдер** (Dependence of the average charge of an ion on the density of the surrounding medium. Neufeld Jacob, Snyder W. S.), Phys. Rev., 1957, **107**, № 1, 96—102 (англ.)

Эксперименты Лассена (Lassen N. O., Kgl. danske vid. selskab. Mat.-fys. medd., 1951, **26**, № 5, № 12) выявили существование двух «эффектов плотности», заключающихся в зависимости среднего заряда движущегося тяжелого иона от плотности окружающей среды: 1) «эффекта давления», свойственного газам, и 2) «эффекта степени конденсации», свойственного твердым телам и жидкостям. Феноменологич. сходство (РЖХим, 1955, 30972) не является полным, так как эффект степени конденсации зависит от влияния поляризационного поля, создающего р-цию возмущенной среды на движущийся ион. Это поле вызывает спонтанную эмиссию электронов иона, увеличивая, таким образом, его эффективный заряд. Установлено соотношение между полем поляризации и соответствующим средним зарядом тяжелого иона, у которого орбитальные электроны непрерывно поддерживаются в возбужденном состоянии в результате непрерывных соударений с атомами окружающей среды. Величина поля поляризации определена для случая тяжелого осколка деления в Au. Показано, что автоионизация вносит существенный вклад, который должен приниматься во внимание при оценке природы эффекта степени конденсации. В. К.

27794. **Использование теории подобия для описания свойств жидких металлов. Давление насыщенных паров и теплота испарения. Филиппов Л. П.**, Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон. физ., химии, 1957, № 3, 85—88

В соответствии с общей методикой использования теории подобия для описания свойств жидкостей (РЖХим, 1957, 37042, 71026) исследуются безразмерные соотношения вида $N = N(K)$, где $N = T\partial \lg P/\partial T$ и $K = T\rho/MP$, ρ — плотность, M — мол. вес. Как видно из графиков, кривые $N = N(\lg K)$ практически образуют однопараметрич. семейство за исключением, быть может, Ga. Для металлов с компактными решетками кривые $N = N(\lg K)$ практически совпадают друг с другом. Так, для Mg, Zn, Cd, Ag, Pb, Li и Rb при $-2 < \lg K < +3$ справедливо соотношение: $N = 1{,}06 \lg K + 6{,}06$, отклонения от которого лишь в нескольких случаях составляют 4—5%. Это ур-ние, как показано, может быть использовано для расчета давления насыщ. паров и теплоты парообразования. В. Цукерман

27795. **Вращательное движение вязкой жидкости. Ульсен** (Rotational flow of a viscous fluid. Olsen Tore), J. Acoust. Soc. America, 1956, **28**, № 2, 313—314 (англ.)

27796. **Явления в жидкостях в критической области. Кренглевский** (Zjawiska w obszarze krytycznym cieczy. Kręglewski Aleksander), Kosmos (Polska), 1957, **B3**, № 2, 135—144 (польск.)

Обсужден ряд работ, посвященных явлениям в жидкой и газовой фазах в крит. области. Рассмотрены вопросы сосуществования фаз, опалесценции, влияния силы тяжести на разделение фаз, поведения р-ров вблизи крит. точки. В. Войткевич

27797. **Химия сжиженных газов. 4. Симо**, Коацу гасу кёкайси, J. Soc. High Pressure Gas Ind., 1957, **21**, № 5, 189—193 (японск.)

Часть III см. РЖХим, 1957, 76541.

27798. **Испарение тонкой пленки жидкости в высоком вакууме. Руккенштейн** (Vaporizarea unui film subțire de lichid în vid înaintat. Ruckenstein E.), Studii şi cercetări fiz., 1957, **8**, № 1, 25—39 (рум.; рез. русск., франц.)

Приводятся с некоторыми дополнениями результаты, полученные автором ранее (РЖХим, 1957, 3282; 65275), а также замечания, касающиеся случая волнового течения. Из резюме автора

27799. **Об ассоциации бензола. Чешко Ф. Ф.**, Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 10, 2260—2268 (рез. англ.)

Обсуждается предположение об ассоциации бензола в жидкой фазе. Автор приходит к выводу, что эта ассоциация — магнитной природы. На основе металлич. модели сила π-электронного тока оценена в $17{,}8149 \cdot 10^6$ CGSE, а средняя напряженность результирующего магнитного потока в центре бензольного кольца — в $31{,}0204 \cdot 10^4$ *э*; средняя энергия магнитного поля π — электронного тока бензольного кольца равна 8,1342 *ккал/моль*. Показано, что вдали от т-ры кипения энергии теплового движения бензольных молекул недостаточно для разрушения магнитных ассоциатов. Представление о магнитной ассоциации бензола согласуется с наблюдением над его светопоглощением. В. Цукерман

27800. **Жидкие кристаллы и строение молекул. VI. Влияние структуры на точку плавления и на точку просветления соединений с жидко-кристаллической фазой. Виганд** (Flüssige Kristalle und Molekelbau. VI. Konstitutionseinfluß auf Schmelzpunkt und Klärpunkt kristallin-flüssiger Verbindungen. Wiegand Christian), Z. Naturforsch., 1957, **12b**, № 8-9, 512—513 (нем.)

Показано, что группы R в азометине $R—C_6H_4—N = CH—C_6H_4—CH = N—C_6H_4—R$ и его изомерах, получающихся перестановкой N и CH в азометиновых группах, имеют определяющее влияние на положение точки просветления жидко-кристаллич. в-в. Часть V см. РЖХим, 1955, 31069. В. Цукерман

27801. **Рентгенографическое исследование структуры жидкой ртути и жидких сплавов ртуть-таллий. Смолман, Фрост** (An X-ray investigation of the structure of liquid mercury and liquid mercury-thallium alloys. Smallman R. E., Frost B. R. T.), Acta Metallurgica, 1956, **4**, № 6, 611—618 (англ.; рез. франц., нем.)

Получены кривые интенсивности рентгеновских лучей ($Cu\text{-}K_\alpha$-излучение), рассеянных жидкими Hg и сплавами Hg-Tl, содержащими 8,5, 30, 34 и 40 вес.% Tl, при $17 \pm 1°$. Ошибка в измерении интенсивности 2%. Рассчитаны кривые радиального атомного распределения и кривые радиального распределения электронной плотности. Для чистой Hg расстояние наибольшего сближения атомов d составляет 3,1 A, координационное число в 1 сфере равно 8,2. Найдено, что изменение d с составом происходит нелинейно, d имеет максимум 3,3 A при составе, отвечающем составу соединения Hg_5Tl_2 (30 вес.% Tl). Показано, что при этом составе структура жидкости является наиболее упорядоченной. Это объясняется не только наличием взаимодействия между Hg и Tl, но и тем, что в случае смеси Hg + 30 вес.% Tl измерения проводились наиболее близко к ее т-ре плавления (14,5°). Ю. Кесслер

27802. **Влияние молекулярной ориентации на рассеяние рентгеновских и видимых лучей в жидкости. Принс, Принс** (Influence of molecular orientation on X-ray and optical scattering by liquids. Prins J. A., Prins W.), Physica, 1957, **23**, № 3, 253—258 (англ.)

Только в случае сферич. молекул статистич. поря-

док в жидкости достаточно полно описывается радиальной функцией распределения $g(\mathbf{r})$. Если молекулы геометрически и оптически или только оптически анизотропны, то необходимо принимать во внимание поправки, связанные с взаимной ориентацией соседних молекул. В этом случае интенсивность рассеянного излучения от какой-либо произвольной молекулы будет периодически зависеть не только от времени и расстояния, но и от ориентации. Общее теоретич. рассмотрение задачи для ансамбля из N молекул дает следующее выражение для величины энергии, рассеянной одной молекулой, $I/N = \overline{A_1^2} + A_1 \int g(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} A_r \cdot \cos(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})$, где A_1 — амплитуда рассеянного излучения, $\mathbf{s}$ — вектор рассеяния. Рассматривается ряд упрощений этой общей ф-лы. Для оптич. длин волн они приводят к выражению, позволяющему утверждать, что «паратропные» жидкости (тенденция к параллельному установлению молекул) являются исключением, а «диатропные» (обратная тенденция) — правилом. В. Кушнер

27803. Вязкость жидкого индия и жидкого олова. **Калпин** (The viscosity of liquid indium and liquid tin. Culpin M. F.), Proc. Phys. Soc., 1957, **B70**, № 11, 1069—1078 (англ.)

Описан прибор, работающий на принципе осциллирующей сферы, для измерения вязкости η жидкостей при сравнительно высоких т-рах. Приводятся ф-лы для расчета η по показаниям прибора. Контрольные измерения η Br (дан график) дали результаты, весьма близкие к литературным данным. Измеренные η In и Sn описываются ур-нием Андраде $\eta/\varrho^{1/3} = b\exp \cdot (c\varrho/T)$, где ϱ — плотность с $b = 2{,}24 \cdot 10^{-3}$ и $c = 86{,}5$ (In), $b = 2{,}30 \cdot 10^{-3}$ и $c = 114$ (Sn); η измерена в *мпуаз*, а ϱ — в *г/см*^{3}. Найденные экстраполяцией η в точках плавления равны для In 19,4 и для Sn 21,4 *мпуаз*. В. Цукерман

27804. Вязкости жидкого магния и жидкого кальция. **Калпин** (The viscosity of liquid magnesium and liquid calcium. Culpin M. F.), Proc. Phys. Soc., 1957, B70, № 11, 1079—1086 (англ.)

На аппаратуре, слегка видоизмененной по сравнению с описанной ранее (см. пред. реф.), измерены вязкости Mg и Ca. Результаты согласуются с литературными данными и описываются ур-нием Андраде. Экстраполированные к точке плавления вязкости равны 12,3 (Mg) и 12,2 (Ca) *мпуаз*. В. Цукерман

27805. Международный коллоквиум, посвященный исследованию оптических и акустических свойств сжатых жидкостей и межмолекулярным взаимодействием. **Ноздрев В. Ф.**, Акуст. ж., 1957, **3**, № 4, 368

27806. Вязкость жидкостей и ультразвуковые исследования. **Датта, Рай, Роут** (Viscosity of liquids and ultrasonic studies. Dutta A. K., Ray B. C., Rout H. K.), Nature, 1956, **177**, № 4522, 1227—1228 (англ.)

27807. Основные идеи ультразвуковой интерферометрии жидкостей. **Каром, Гутовский, Шюле** (Basic concepts of ultrasonic interferometry in liquids. Carome E. F., Gutowski F. A., Schuele D. E.), Amer. J. Phys., 1957, **25**, № 8, 556—564 (англ.)

Осуждается использование акустич. интерферометра для исследования поглощения ультразвука в жидкости. Излагается элементарная теория распространения ультразвуковых волн в жидкостях и свойств пьезоэлектрич. источника ультразвука; описывается метод измерения коэф. поглощения. Приводятся результаты измерения поглощения в касторовом масле. В. Цукерман

27808. Ультразвуковая релаксация и колебательная часть теплоемкости жидкой двуокиси серы. **Басс, Лам** (Ultrasonic relaxation and the vibrational specific heat of liquid sulphur dioxide. Bass R., Lamb J.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A243**, № 1232, 94—106 (англ.)

Коэффициент поглощения α SO_2 измерен импульсным методом при 0°, 25 и 50° и в интервале частот f 3—45 *Мгц*. Результаты описываются ур-нием $\alpha/f^2 = A/[1 + (f/f_0)^2] + B$, где A, B и f_0 — при данной т-ре постоянные. Дан вывод этого ур-ния. Частоты релаксации распределены вблизи 23 *Мгц*; это связано с задержкой времени деактивации двух (1148 и 1338 *см*$^{-1}$) из трех нормальных колебаний. Третье (523 *см*$^{-1}$) ответственно за релаксацию на более высоких частотах. Результаты обсуждаются в связи с наблюдениями над дисперсией в газообразном состоянии. В. Цукерман

27809. Точные измерения плотности ртути при 20°. I. Абсолютный метод вытеснения. **Кук, Стоун** (Precise measurements of the density of mercury at 20° C. I. Absolute displacement method. Cook A. H., Stone N. W. B. Philos. Trans. Roy. Soc. London, 1957, A250, № 978, pp. 279—323, ill.) (англ.)

Методом измерения массы Hg, вытесненной погруженным в нее кубом точно измеренного объема, плотность Hg при 20° найдена равной 13,5458924 *г/см*^{3}. Плотность при 0°, вычисленная по известному ур-нию (Beattie J. A. и др., Proc. Amer. Acad. Arts Sci., 1941, **71**, 371), равна 13,5950861 *г/см*^{3}. Обзор предыдущих исследований. Библ. 38 назв. В. Цукерман

27810. Вычисление термодинамических величин для смесей He^3-He^4 в интервале температур от 1,2 до 1,9° K по давлению пара. **Вансинк** (Calculation of thermodynamic quantities of ^3He-^4He mixtures from the vapour pressure at temperatures bettween 1.2 and 1.9° K. Wansink D. H. N.), Physica, 1957, **23**, № 2, 140—153 (англ.)

Термодинамические величины жидких смесей He^3-He^4 вычисляются по данным об упругости пара и вириальных коэф. для He^3 и He^4. Приводятся данные по энтропии, теплоемкости, энтальпии и свободной энергии смешения. Экстраполируя результаты к низким т-рам, автор обсуждает фазовое разделение в смесях He^3-He^4. Рассматриваются данные по отношению конц-ии He^3 в газообразной и жидкой фазах. Р. Ченцов

27811. Стеклование флуктуаций и рассеяние света. **Волькенштейн М. В.**, Докл. АН СССР, 1957, 116, № 2, 207—210

Исходя из кинетич. представлений (РЖХим, 1957, 33817), автор выводит соотношение

$$\frac{I_0}{I} = A_{T_g} \frac{(\partial v/\partial p)_{T_g} (C_v/C_p)_{T_g} T_g (C_{p1})_{T_g}}{(\partial v/\partial p)_T (C_v/C_p)_T T (C_p)_{T_g}} + A \frac{(C_{p_2})_T}{(C_p)_T}, \qquad (1)$$

где $A (C_p - C_v)/C_v$; I_0 — интенсивность центральной компоненты релеевской линии стекла или вязкой жидкости, I — интенсивность смещенной компоненты, c — теплоемкости, v — уд. объем, T_g — т-ра стеклования, а остальные обозначения имеют обычный смысл; индекс 1 относится с поступательным и вращательным степеням свободы, индекс 2 — к колебательным степеням свободы. При $T = T_g$ эта ф-ла переходит в формулу Ландау — Плачека; она качественно согласуется с опытом. При выводе предполагается, что в жидкости, состоящей из изотропных молекул, рассеяние света определяется флуктуациями уд. объема: $\Delta v = \Delta v' + \Delta v''$, где $\Delta v = (\partial v/\partial p)_S \Delta p$, $\Delta v'' = (\partial v/\partial S)_p \Delta S = (T/C_p)(\partial v/\partial T)_p \Delta S$ и поскольку $\Delta S =$

$= \Delta S_1 + \Delta S_2$, то $\Delta v'' = (T/C_p)(\partial v/\partial T)_p (\Delta S_1 + \Delta S_2) = \Delta v_1 + \Delta v_2$. Для распределения Δv_1 в первом приближении получено выражение: $W(\Delta v_1) = (\pi D)^{-1/2} \exp \cdot [-(\Delta v_1)^2/D]$, где $D = [2kT_g^2 (C_{p1})_{T_g} / (C_p^2)_{T_g}] \cdot [(\partial v/\partial T)_p^2]_{T_g}$. Повышенная интенсивность рассеяния света в стеклах объясняется замораживанием флуктуаций структурной энтропии. Если жидкость состоит из анизотропных молекул, то, кроме того, замораживаются флуктуации ориентации, которые, таким образом, вносят свой вклад в интенсивность центральной компоненты для стекол. В неоднородных жидкостях замерзают флуктуации конц-ии, так как скорость их рассасывания, определяемого диффузией, сильно зависит от т-ры. Флуктуации могут частично застекловываться ранее, чем вся жидкость. В. Цукерман

27812. **Возникновение электродвижущих сил в аморфном селене под действием рентгеновского излучения. Коломойцев Ф. И., Коджеспиров Ф. Ф.,** Ж. техн. физики, 1957, **27**, № 5, 899—904

Обнаружен эффект возникновения э.д.с. в аморфном Se при облучении рентгеновскими лучами, аналогичный кристалл-фотоэффекту в видимом свете. Это показывает, что в аморфных в-вах, как и в кристаллах, возможна диффузия фотоносителей (в случае Se — дырок). Нарастание э.д.с. при облучении и ее спадание в темноте следуют экспоненциальному закону (сумме двух экспонентов). Зависимости э.д.с. от т-ры и интенсивности облучения укладываются в рамки диффузионной теории. А. Хейнман

См. также: Термодинамика 27826, 27827, 27835. Межмол. взаимодействие 27557, 27559, 27649, 27650, 27652—27656, 27662, 27663, 27665. Др. вопр. 27646

РАДИОХИМИЯ. ИЗОТОПЫ

Редакторы *В. И. Левин, В. В. Лосев, Г. А. Соколик*

27813. **Исследование равновесия жидкость — пар в области разбавленных растворов с использованием радиоактивных индикаторов. Зельвенский Я. Д., Шалыгин В. А.** Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 7, 1501—1509 (рез. англ.)

Для изучения равновесия жидкость — пар некоторых бинарных смесей с малым содержанием одного из компонентов, меченного C^{14} или S^{35}, использован метод простой перегонки. Перегонный куб емк. 500—600 *мл*, снабженный магнитной мешалкой, помещается в воздушный термостат, т-ра в котором на 10—15° выше, чем т-ра кипения изучаемого р-ра; взвешиванием куба определяется начальное и конечное кол-во р-ра; активность р-ра определяется до и после перегонки по ранее описанной методике (РЖХим, 1956, 47414) и по ф-ле Релея вычисляется коэф. разделения α. Исследованы следующие системы: 1) CH_3COOH (I) — H_2O; в интервале конц-ий от 0,02—0,03 до 2—3 мол.% I; значение α постоянно α(ср.) $= 1{,}410 \pm 0{,}028$, что хорошо согласуется с литературными данными, но ниже, чем для идеального р-ра α(ид.) $= 1{,}82$; при конц-иях I $< 0{,}02$—$0{,}03$ мол.% α быстро растет до значений $> \alpha$(ид.) что, вероятно, объясняется различным изменением степени ассоциации I в жидкой и паровой фазах; 2) тиофен (II) — C_2HCl_3; при конц-иях 0,29—1,35 мол.% II α(ср.) $= 1{,}100 \pm 0{,}001$, что близко к α(ид.) $= 1{,}098$; 3) II — C_6H_6; при конц-иях 0,0405—0,491 мол.% II α(ср.) $= 1{,}0935 \pm 0{,}0020$, тогда как α(ид.) $= 1{,}132$; 4) *изо*-C_3H_7OH (III) — C_2H_5OH; при конц-иях 0,006—0,664 мол.% III α(ср.) $= 1{,}155 \pm 0{,}007$, что близко к α(ид.) $= 1{,}161$; при увеличении конц-ии III до 7,02 мол.% α снижается до 1,105; 5) $CH_3COOC_2H_5$ (IV) — CS_2; при конц-иях 0,00329—0,2957 мол.% IV α(ср.) $= 1{,}257 \pm 0{,}008$; при конц-иях IV $> 0{,}5$ мол.% α уменьшается и при 7,3 мол.% IV (азеотропная смесь) $\alpha = 1$. В. Любимов

27814. **Изучение уровня 6,89 *Мэв* B^{10}. Бишоп, Бизо** (Étude du niveau de 6,89 MeV du ^{10}B. Bishop G. R., Bizot J.-C.), J. phys. et radium, 1957, **18**, № 7, 434—440 (франц.)

Ядро B^{10} в возбужденном состоянии 6,89 *Мэв* получалось в р-ции Be^9 $(p, \gamma) B^{10}$ на ускорителе Кокрофта — Уолтона ($E_p = 300$—400 *Мэв*). Авторы повторили ранее известные измерения углового распределения γ-квантов 4,74, 5,15, 6,17 и 6,89 *Мэв*, а также исследовали угловую корреляцию последовательно испускаемых γ-квантов 6,17 и 0,72 *Мэв*. Обнаружен γ-переход 6,89—3,58 *Мэв*. Э. Т.

27815. **β-Спектр Ni^{63} без носителя. Прейсс, Финк, Робинсон** (The beta spectrum of carrier-free Ni^{63}. Preiss Ivor L., Fink R. W., Robinson B. L.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **4**, № 5-6, 233—236 (англ.)

Получен Ni^{63} по р-ции Cu^{63} (n, p) (сечение $\sim 31 \pm 0{,}5$ *мбарн*). Выделен препарат Ni^{63} без носителя при помощи анионита дауэкс-1. При элюировании 7 н. HCl Cu поглощается ионитом, а Ni проходит сквозь колонну (РЖХим, 1956, 74583; Moore G. E., Kraus K. A., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 843). Исследован β-спектр Ni^{63}; граничная энергия $67{,}0 \pm 0{,}5$ *кэв*. В. Левин

27816. **Простой лабораторный метод получения обогащенного C^{13}. Бернстейн** (Simple laboratory method for producing enriched carbon-13. Bernstein Richard B.), Science, 1957, **126**, № 3264, 119—120 (англ.)

Описан простой лабор. метод обогащения углерода изотопом C^{13}, основанный на различии скоростей хим. взаимодействия молекул, содержащих легкий и тяжелый изотопы, при р-ции дегидратации HCOOH действием H_2SO_4. Получение препаратов, обогащенных по C^{13}, проводилось при комнатной т-ре (после некоторого начального периода при 0°) методом исчерпывания. CO_2, выделившийся при разложении полученных проб, был обогащен на 40,8, 51,9 и 52,6%. Выход обогащенного C^{13} соответствует $\alpha = 1{,}050$. С. Катальников

27817. **Получение меченных тритием органических соединений путем взаимодействия с газообразным тритием. Бергстрем, Линдстедт** (A note on the tritiation of organic compounds in tritium gas. Bergström Sune, Lindstedt Sven), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 7, 1275 (англ.)

Описана стеклянная установка для получения меченных T органич. соединений путем изотопного обмена с газообразным T. Этим методом (РЖХим, 1957, 63012) получались многие меченые соединения. При взаимодействии с 1 *кюри* T в течение 28 дней получена холевая к-та с уд. активностью $\sim 3{,}2$ *мкюри/мг*. Продукты разложения составляли $< 5\%$. В. Левин

27818. **Получение Al^{26} и Na^{22} без носителя. Райтмайр, Коман, Аллен** (Production of carrier-free aluminum-26 and sodium-22. Rightmire Robert A., Kohman Truman P., Allen Alexander J.), Internat. J. Appl. Radiat. and Isotopes, 1957, **2**, № 3-4, 274—279 (англ.; рез. франц., русск., нем.)

Вращающиеся мишени из Mg высокой чистоты облучают дейтонами с энергией 15 *Мэв* при интенсивности потока до 180 μa. Al^{26} (изомер с $T_{1/2} \sim 10^6$ лет; см. РЖХим, 1956, 38597) образуется по р-циям

$Mg^{25}(d, n)Al^{26}$ и $Mg^{26}(d, 2n)Al^{26}$. Одновременно образуется Na^{22} по р-ции $Mg^{24}(d, \alpha)Na^{22}$. Активированную поверхность мишени растворяют 6 н. HCl. к р-ру добавляют носители Be^{2+}, Ca^{2+}, Sc^{3+} и осаждают гидроокиси аммиаком. Осадок содержит Al^{26}, а р-р — Na^{22}. Осадок растворяют в 0,15 н. HCl + 0,1 *M* $H_2C_2O_4$ (р-р I) и полученный р-р пропускают через анионообменную колонку (Al поглощается смолой). Be^{2+} вымывают р-ром I, затем Al^{26} 12 н. HCl. В Al-элюате осаждают $Fe(OH)_3$; осадок растворяют в 0,5 н. HCl и пропускают через катионообменную колонку. Al и Fe вымывают из колонки 5 н. HCl и элюат нагревают с HNO_3 (для окисления V); вводят носитель V. Осаждают $Fe(OH)_3$, растворяют в 12 н. HCl, насыщают р-р HCl газом и пропускают через анионит. Al^{26} без носителя вымывают 1,5 объемами колонки 12 н. HCl. Для получения Na^{22} в фильтрате после первичного отделения Al^{26} осаждают $Mg(OH)_2$ аммиаком; осадок отбрасывают. Р-р упаривают, разрушают NH_4-соли смесью 12 н. HCl и 15 н. HNO_3. Затем следует очистка Na^{22} на катионите. Хим. выходы Al^{26} и $Na^{22} > 95\%$. Коэф. очистки для $Al^{26} > 10^8$, для $Na^{22} \sim 10^3$. Приведены результаты исследования выходов при облучении. Средний выход Na^{22} $(4,62 \pm 0,28) \cdot 10^6$ распадов (мин.) μa час, выход Al^{26} $(1,40 \pm 0,13)$ распадов (мин.) μa час. Отношение $Al^{26} : Na^{22}$ равно в среднем $(3,18 \pm 0,23) \cdot 10^{-7}$. Определен $T_{1/2}$ $Al^{26} \sim 10^6$ лет с точностью до множителя 2. В. Левин

27819. **Опыты по определению скорости переноса нитратов между водной и трибутилфосфатной фазами. Мак-Кей, Рис** (Some experiments on rates of transfer of nitrates between an aqueous and a tributyl phosphate phase. McKay H. A. C., Rees D. Miss), Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, NC/R 1199, 8 pp., ill.) (англ.)

Для определения скорости переноса нитратов из р-ра трибутилфосфата (I) в керосине в водн. фазу капли анализируемого р-ра поступают в нижнюю часть колонки (К) с водн. фазой. Органич. фазу, собирающуюся по каплям в верхней части К и вытекающую из К, анализируют. Помимо конц-ии р-ра *C* определяют время прохождения капли через К (*t*) и объем капли (*v*). По полученным данным рассчитывают скорость переноса в-ва на единицу конц-ии (*R*), которая равна $4,76 \cdot 10^{-4} (v/t)^{1/3} \lg C_0/C$. *R* выражают в *г/см² сек* на *г/л*. Точность результатов возрастает с длиной К. В равновесных условиях *R* для Pu(4+) понижается с увеличением кислотности органич. слоя, но, по-видимому, не изменяется значительно с конц-ией I ($R_{Pu(4+)} \approx 3 \cdot 10^{-6}$). Если кислотность органич. слоя превышает равновесную, то вместе с HNO_3 в водн. фазу может переходить и Pu(4+), что ведет к возрастанию *R*. Pu и Np на перенос U не оказывают влияния. R_{Np} несколько больше, чем $R_{Pu} \cdot R_{U(6+)}$ составляет $\sim 3 \cdot 10^{-6}$; с повышением кислотности органич. слоя $R_{U(6+)}$ понижается. Перенос остальных нитратов исследован при равновесной кислотности. С увеличением порядкового номера величина *R* в ряду Y — Ce(3+) — Ce(4+) — Th(4+) уменьшается от $(5,0 + 0,4) \cdot 10^{-6}$ у Y до $(3,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$ у Th(4+). Изменение валентности существенного влияния на *R* не оказывает. Н. Полянский

27820. **Изучение применения моногидрата оксалата кальция при исследовании радиоактивных редких земель и Th. Пуркаястха, Бхаттачария** (On the study of the use of calcium oxalate monohydrate in the investigation of rare earth and thorium activities. Purkayastha B. C., Bhattacharyya S. N.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 6, 427—433 (англ.)

Показано, что $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ (I) является хорошим носителем для редкоземельных элементов (РЗ) и Th. Для проверки равномерности соосаждения с I радиоактивных РЗ и Th производили осаждение I из р-ра CH_3COOH в 50%-ном C_2H_5OH в присутствии индикаторов Pm^{147}, UX_1 и Y^{91}. Этот метод можно использовать для радиометрич. определения Ca. В качестве радиоактивного индикатора при определении Ca можно использовать также выдержанные р-ры $UO_2(NO_3)_2$, являющиеся источниками UX_1. Из р-ра U выделен практически полностью UX_1 следующим методом: 1) соосаждение I с UX_1: 2) отделение UX_1 от Ca соосаждением с $Fe(OH)_3$; 3) отделение Fe непрерывной экстракцией изопропиловым эфиром. Путем повторного осаждения I получена глубокая очистка U, Th, Zr, Be, Al от радиоактивных РЗ. В. Левин

27821. **Методы изотопного анализа воды. 5. Поплавковый метод с точностью ± 0,2 γ. Шатенштейн А. И., Звягинцева Е. Н.**, Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 4, 516—522 (рез. англ.)

Предложена усовершенствованная методика изотопного анализа природных вод при помощи измерения плотности с точностью ± 0,2 *γ/мл* (± 0,0002 ат.% D или O^{18}). Очистка образца воды (100 *мл*) состоит из окисления загрязнений в щел. среде (0,3 *г* $KMnO_4$ + 0,1 *г* NaOH), перегонки, окисления в кислой среде (0,1 *г* $KMnO_4$ + 2 капли H_2SO_4), двукратной перегонки и перегонки в токе N_2. Измерение плотности поплавковым методом проводится в термостате, поддерживающем т-ру с точностью ± 0,0005°. Необходимо вводить поправки на изменение изотопного состава воды при очистке, на показания термометра Бекмана, на зависимость показаний поплавка от атмосферного давления (часть 4 см. РЖХим, 1958, 11025). В. Любимов

27822. **Определение эффективности измерения активности Np^{239}. Лайон** (Determination of neptunium-239 counting efficiency. Lyon W. S.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 7, 1048—1050 (англ.)

Абсолютную активность пробы U, содержащей U^{239}, определяли по методу βγ-совпадений при помощи 4π-го метанового проточного пропорционального счетчика и γ-счетчика с кристаллом NaJ(Tl) (РЖФиз, 1957, 27108). Через 5—6 час. определяли сумму активностей U^{239} и накопившегося Np^{239} в тех же пробах при помощи 1) 4π-го счетчика с подложкой толщиной 50 *γ/см²*, 2) люминесцентного счетчика с помещением образца в углублении кристалла и 3) 2π-го счетчика с проточным газом и Pt-подложкой. Эффективность счета β-лучей Np^{239} составляла в первом случае 100%, во втором 66,7% и в третьем 92,8%. Высокую эффективность счета Np^{239}, несмотря на мягкость β-излучения, автор объясняет высокой степенью γ-излучения Np^{239}. В. Левин

27823. **Изучение химического состояния ThC, образующегося при распаде ThB, входящего в состав некоторых фенилпроизводных свинца. Нефедов В. Д., Бельды М. П.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 5, 986—995 (рез. англ.)

Изучено хим. состояние ThC, возникающего при распаде ThB, входящего в состав кристаллов $Pb(C_6H_5)_4$ (I) и $Pb(C_6H_5)_3Cl$ (II). Неорганич. ThC выделялся экстракцией из бензольного р-ра I и II 5%-ной соляной к-той и методом адсорбции на стекле, а ThC в форме органич. соединений, извлекался путем добавления соответствующих органич. соединений Bi и их выделения. Найдено, что хим. формы стабилизации ThC зависят от хим. формы исходного в-ва. Авторы предполагают, что разрушение молекул исходных в-в происходит в результате внутренней конверсии. Показана возможность получения радиохимически чистых ThC и ThC″ при помощи фенилпроизводных ThB и ThC. К. Лазарев

27824. **Различие в поведении изомеров Se^{81} после нейтронного захвата. Апер, Капрон, Жилли** (Difference in the behaviour of the ^{81}Se isomers following neutron capture. Apers D. J., Capron P. C., Gilly L. J.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 5, № 1, 23—30 (англ.)

Сравнивалось хим. поведение изомеров Se^{81} при облучении SeO_2 (I) нейтронами в зависимости от энергии нейтронов и физ. состояния I. Нейтроны получали по р-ции $Be^9(d, n)B^{10}$ на циклотроне при энергии дейтронов 11,5 *Мэв* и токе 50—100 *μa*. Для опытов с медленными нейтронами замедление производилось в парафиновом блоке. Время облучения 10 мин. При облучении твердой I (мишень площадью 4 *см*², 125 *мг/см*²) немедленно после облучения растворяли мишень в 10 *мл* воды, р-р пропускали через фарфоровый фильтр, который затем промывали водой. Часть активности при этом прочно адсорбируется на фильтре («остаток»). Это, по-видимому, свободный селен. Фильтр непосредственно использовали для измерения активности с помощью торцового счетчика. Из фильтрата осаждали $BaSeO_3$ и измеряли активность последнего. Для каждого образца расчетным путем по кривой распада определяли отношение активностей изомеров в момент окончания облучения $R = C_0(18)/C_0(62)$ (РЖХим, 1954, 49474). Сравнивали R для остатка и фильтрата. В других опытах подвергали облучению р-р 1 *г* I в 10 *мл* воды и обрабатывали таким же путем. При облучении твердой I медленными нейтронами R для остатка и фильтрата равно 12,2 и 16,6 соответственно, быстрыми нейтронами 4,4 и 4,9. При облучении водн. р-ра I медленными нейтронами значения R равны 14,8 и 15,1, быстрыми нейтронами 5,4 и 8,3. Различие в поведении изомеров авторы приписывают различной величине энергии отдачи или заряду изомеров. Определены периоды полураспада: 18,6 мин. для Se^{81} и 62,0 мин. для $Se^{81\,m}$. И. Звара

27825. О механизме **реакций атомов отдачи галогенов и трития. Гордус, Сауэр, Уиллард** (Evidence on mechanisms of halogen and tritium recoil labelling reactions. Gordus Adon A., Sauer Myran C., Jr, Willard John E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3284—3285 (англ.)

Изучалось взаимодействие атомов отдачи T, получаемых по р-ции $He^3(n, p)H^3$, с CH_4, C_2H_6 и C_3H_8. В реакторе облучали смесь газообразного алкана с H_2 и He^3 (парц. давления соответственно ~ 1 *атм*, 6 *мм* рт. ст. и 6 *мм* рт. ст.), в некоторых опытах добавляли J_2 (0,2 *мм*) или Br_2 (200 *мм*). Продукты разделяли газовой хроматографией без прибавления носителей. В отсутствие галогенов ~ 45% трития найдено в форме HT, ~ 30% в исходном алкане, остальное в форме нескольких более простых и более сложных углеводородов. Добавки галогенов препятствуют образованию более сложных продуктов, часть T при этом найдена в виде галогенопроизводных углеводородов. Авторы считают, что удлинение цепи вызвано ионно-мол. р-циями типа $CH_4 + T^+ \rightarrow CH_2T^+ + H_2$; $CH_2T^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_4T^+ + H_2$ и т. д. и что такой механизм может частично встречаться при р-циях атомов отдачи галогенидов в газовой и жидкой фазах. В исходный алкан тритий входит, по-видимому, в одну ступень $T^+ + CH_4 \rightarrow CH_3T + H^+$ или $T + CH_4 \rightarrow CH_3T + H$, поэтому добавки галогенов не влияют на его выход. И. Звара

См. также: Радиоактивн. св-ва 27543, 27544. Изотопные эффекты 27566—27570. Изотопный обмен 27974. Приборы с радиоактивн. датчиками 29111, 29112, 29366. Применения в исслед.: кинетики и механизма р-ций 27998, 27999, 28003—28006, 28043, 28632, 28751, 29834; строения хим. соединений 27603, 27624, 27627, 27635, 27638, 27639, 27645, 27789; в физ. процессах 27788, 28108; в биохимии: C^{14} 10847Бх, 10891Бх, 10922Бх, 10987Бх, 11168Бх, 11282Бх, 11283Бх, 11302Бх, 11305Бх, 11420Бх, 11460Бх, 11462Бх, 11627Бх, 11629Бх, 11632Бх, 11705Бх; P^{32} 11087Бх, 11167Бх, 11478Бх; S^{35} 10928Бх, 11381—11383Бх, 11479Бх; F^{55} 11424Бх, Co^{60} 10927Бх, 11623Бх; J^{131} 11077Бх, 11081Бх, 11401—11403Бх, 11625Бх, 11684Бх; общие вопросы 11227Бх, 11494Бх, 11576Бх; в пром-сти 29007—29009, 29033, 29210, 29211, 30752, 30932; в аналитич. химии 28368, 28385, 28396—28398, 29212. Хим. технол. вопросы ядерной техники 29371, 29372. Изотопы в геохимии 28238, 28240, 28248, 28333. Защита от излучений 29305, 29306, 30751. Др. вопр.: элемент 102 28162—28164; 30927

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Редактор *В. А. Соколов*

27826. **Термодинамика необратимых процессов как приближение теории газа Энскога. I. Однокомпонентные системы. II. Многокомпонентные системы. Рейк** (Die Thermodynamik irreversibler Prozesse als Näherung der Enskogschen Gastheorie. I. Einkomponentensysteme. II. Mehrkomponentensysteme. Reik Helmut G.), Z. Phys., 1957, 148, № 2, 156—176; № 3, 333—354 (нем.)

I. Получено выражение для скорости возникновения энтропии в однокомпонентной системе, соответствующее нулевому 1-му и 2-му приближению Энскога при решении ур-ния Больцмана. Кинетич. выражение для скорости возникновения энтропии совпадает с термодинамич. при условии, что состояние системы описывается 1-м приближением Энскога. Настоящая работа отличается от аналогичной работы Пригожина (Prigogine I., Physica, 1949, 15, 272) тем, что полученные результаты применимы к газовым системам, в которых могут происходить релаксационные процессы.

II. Развитый выше метод применен к исследованию многокомпонентных систем. Показано, что для газовых смесей кинетич. описание необратимых процессов (включая хим. р-ции) совпадает с термодинамич. при условии, что состояние системы можно описывать функцией распределения $f_j^{(0)} + f_j^{(1)}$, являющейся 1-м приближением Энскога при решении ур-ния Больцмана. А. Осипов

27827. **О статистической механике необратимых процессов. Пригожин** (On the statistical mechanics of irreversible processes. Prigogine I.), Canad. J. Phys., 1956, 34, № 12A, 1236—1243. Discuss., 1244—1245 (англ.)

Сопоставляются два метода описания статистич. процессов 1) механич., в котором задается произвольное начальное состояние (функция распределения ϱ), а изменение по времени описывается ур-нием Лиувилля $\dot{\varrho} = [\varrho, H]$, и 2) вероятностный, описываемый уравнением $\dot{\varrho} = O\varrho$, где O — наиболее общий интегро-дифференциальный оператор (процессы Маркова). Для механич. описания системы автор ограничивается классич. гамильтонианом в представлении канонич. переменных, а функцию распределения ϱ разлагает по соответствующим стационарным состояниям. Необратимые процессы системы описываются малой добавкой к гамильтониану $H = H_0 + \lambda V$. При этом рассматриваются 2 качественно различных требования малости возмущения $(|V| \ll |H_0|)$: *a*) при

всех конфигурациях, *б*) для средних по времени величин. Ограничиваясь первым отличным от нуля членом разложения оператора Лиувилля по λ ($\sim \lambda^2 t$), автор показывает, что ур-нию Маркова удовлетворяет лишь нулевой член ϱ_0 разложения ϱ по канонич. состояниям. Этот член соответствует усреднению ϱ по канонич. фазам. H-теорема также выражается в терминах ϱ_0. Для ϱ_0 получается ур-ние Маркова с дифференциальным оператором O в случае *а*) и с интегро-дифференциальным — в случае *б*). Показано, что при наличии малых макроскопич. градиентов $\partial T/\partial x$ изменение функции распределения $\partial\varrho/\partial t$ может быть представлено суммой 2 процессов: марковским процессом для ϱ_0 и однородным потоком, описывающимся функцией $(\partial\varrho/\partial t)_0$, где индекс 0 относит производную к временным экспоненциальным функциям стационарных канонич. состояний. См. также РЖХим, 1956, 28114. А. Зимин

27828. **Флуктуации и необратимая термодинамика.** Тиса, Маннинг (Fluctuations and irreversible thermodynamics. Tisza Laszlo, Manning Irwin), Phys. Rev., 1957, **105**, № 6, 1695—1705 (англ.)

Делается попытка дать аксиоматич. построение теории тепловых флуктуаций, в котором за основу берутся не кинетич. ур-ния, дополняемые случайными силами (метод Ланжевена), а конечномерные функции распределения флуктуационного процесса. Для простоты рассматривается случай одной флуктуационной величины $\alpha(t)$. Дифференциальное кинетич. ур-ние для α предполагается линейным: $R\dot{\alpha} + s\alpha = 0$, $s = (\partial^2 S/\partial\alpha^2)_0$, где S — энтропия системы и термостата, R — «сопротивление» системы или же ее связи с другими подсистемами, индекс 0 указывает на состояние несвязанного равновесия. Постулируются некоторые свойства p-мерной функции w_p распределения α (плотности вероятности). Вычисление при помощи w_p различных средних значений, в том числе функции корреляции $\overline{\alpha(t)\,\alpha(t+\tau)}$ и условного среднего $\overline{\alpha(t+\tau)}\,|_{\alpha(t)=\alpha^{(1)}}$, приводит к обычным результатам с тем принципиальным отличием, что совпадение условного среднего с решением кинетич. ур-ния теперь не постулируется, а оказывается следствием одного из постулатов. Устанавливается функция распределения $f_N(\alpha_1, \ldots, b_N)$ первых N коэф. Фурье в гармонич. разложении $\alpha(t)$. Рассмотрены частные случаи, указан ряд возможных обобщений теории. Библ. 20 назв. С. Рытов

27829. **О законе затухания необратимых химических превращений.** Гландсдорф (Sur une loi de modération des transformations chimiques irréversibles. Glansdorff P.), Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1956, **42**, № 5, 628—630 (франц.)

Ранее опубликованная (РЖХим, 1955, 39696) теорема об убывании скорости возникновения энтропии при приближении к равновесию через стационарное состояние рассмотрена применительно к хим. р-циям, для того чтобы показать ее независимость от кинетич. гипотез. В. С.

27830. **Об определении потоков диффузии в бинарных смесях.** Шаню (Remarque sur la définition des flux de diffusion dans les mélanges binaires. Chanu Jacques), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 8, 829—831 (франц.)

Показано, что коэф. переноса в бинарных системах по феноменологич. теории не являются независимыми, тогда как по кинетич. теории Александера (РЖХим, 1956, 57608; 1957, 302) эти коэф. рассматриваются как независимые. См. также РЖХим, 1957, 65637. В. С.

27831. **К вопросу об эргодической гипотезе и понятии макроскопических наблюдаемых.** Людвиг (Zum Ergodensatz und zum Begriff der makroskopischen Observablen. Ludwig G.), Z. Naturforsch., 1957, **12a**, № 8, 662—663 (нем.)

Кратко формулируются условия достижения равновесия системой из одинаковых частиц в связи с характером спектра собственных значений оператора Гамильтона, а также условия возможности макроскопич. описания неравновесных процессов. Вводится понятие об эргодичности системы до данного порядка n. Указывается, что эргодич. поведение системы, стремящейся к равновесию, не связано с наблюдателем. Макроскопич. наблюдаемые определяются не наблюдателем в смысле теории информации, а самой системой. Приведены уточнения более ранней работы автора (РЖФиз, 1954, 6896). А. Глауберман

27832. **Термодинамика упругого твердого тела в электростатическом поле. I. Общие соотношения.** Ли, Дин Цзуань-у (Thermodynamics for elastic solids in the electrostatic field. I. General formulation. Li James C. M., Ting Tsuan Wu), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 3, 693—700 (англ.)

Рассматривается твердое тело, находящееся под воздействием механич. нагрузок в электростатич. поле. Известный метод якобианов применен к расчету соотношений между производными термодинамич. величин. Рассмотрены некоторые примеры. А. Алмазов

27833. **Равновесие химических реакций во внешнем электрическом поле.** Тиман Б. Л., Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 9, 2143—2144

Рассматривается вопрос о влиянии внешнего электрич. поля на хим. р-цию, протекающую в твердой, жидкой или газообразной фазах в случае, когда исходными в-вами р-ции являются недипольные молекулы, а продуктами р-ции — дипольные молекулы. Показано, что соотношение равновесных конц-ий реагирующих в-в существенно зависит от напряженности поля; окончательное ур-ние может быть использовано для выяснения влияния электрич. поля на равновесный состав любой р-ции. Рассмотрена р-ция $O_2 + 2H_2 = 2H_2O$. Показано, что электрич. поле смещает равновесие р-ции в сторону увеличения продуктов р-ции и тем больше, чем больше напряженность поля, и что в случае, если в-ва, вступающие в р-цию, состоят из дипольных молекул, а продукты р-ции из недипольных, то электрич. поле смещает равновесие в сторону увеличения исходных в-в. Аналогичные рассуждения применимы и к диссоциации молекул. А. Алмазов

27834. **Действие магнитного поля на физико-химические превращения. I. II.** Деле (L'influence du champ magnétique sur les transformations physico-chimiques. I. II. Delhez Robert), Bull. Soc. roy. sci. Liège, 1957, **26**, № 2, 83—86; № 4, 161—164 (франц.)

I. Теоретически выясняется справедливость эмпирич. правила, найденного Бхатнагаром, Матхуром и др. (Bhatnagar S. S., Mathur K. N., Physical principles and applications of magnetochemistry. London, 1935, chap. XIII, 326—335) для однородных систем: если сумма мол. магнитных восприимчивостей продуктов данной р-ции выше суммы восприимчивости исходных в-в, то магнитное поле ускоряет р-цию; в противном случае оно ее замедляет; при равенстве восприимчивостей магнитное поле не влияет на ход р-ции. Автор рассматривает вопрос термодинамически и получает подтверждение эмпирич. правила. Я. Дорфман

II. Вычислено влияние магнитного поля на константу равновесия K и теплоту р-ции Q. $\ln K$ и Q возрастают линейно с H^2, где H — напряженность

магнитного поля. Расчет конкретного примера показывает, что для $H = 10^4$ э увеличение этого порядка всего 0,01% от Q. А. Лихтер

27835. **Статистическая термодинамика смесей молекул, взаимодействующих с потенциалом Леннард-Джонса. I. Хаотические смеси. II. Отклонение от хаотического состояния. Браун** (The statistical thermodynamics of mixtures of Lennard-Jones molecules. I. Random mixtures. II. Deviations from random mixing. Brown W. B.), Philos. Trans. Roy. Soc. London, 1957, A250, № 976, 175—220, 221—246 (англ.)

I. Величину $\langle U \rangle$ в известном соотношении $\exp(-F/kT) = (1/N_1! \ldots N_c!) \int \exp(-\langle U \rangle / kT)\, dQ$ (1), где F — свободная энергия, автор записывает в виде $\langle U \rangle = \Sigma_{i>k} \langle u^{ik} \rangle$, $\langle u^{ik} \rangle = \Sigma_\alpha \Sigma_\beta x_\alpha x_\beta u_{\alpha\beta}(r_{ik})$, где $u_{\alpha\beta}(r_{ik})$ — потенциальная энергия взаимодействия i-й молекулы α-го компонента смеси и k-й молекулы β-го компонента, x_α — мол. дробь компонента α. Определяя свободную энергию $F_x(T, V)$ эквивалентного в-ва для состава x соотношением: $\exp(-F_x/kT) = (1/N!) \int \exp(-\langle U \rangle/kT) dQ$, автор записывает (1) (для хаотич. смеси) в виде $F(T, V, x) = F_x(T, V) + RT\, \Sigma_\alpha x_\alpha \ln x_\alpha$ (2). Потенциал Леннард-Джонса записывается в общей форме $u(r) = -\mu/r^m + \nu/r^n$ $(n > m)$; показано, что при таком взаимодействии предположение о хаотичности смеси достаточно для точного вычисления термодинамич. свойств системы методом, сходным с обычным выводом закона соответственных состояний (Pitzer K. S., J. Chem. Phys., 1939, 7, 583); этот результат, как доказано в приложении, получается только при взаимодействии типа Леннард-Джонса. В соответствии с (2) для функции Гиббса справедливо соотношение $G(T, P, x) = f_x G_0(T/f_x, Ph_x/f_x) - RT \ln h_x + RT \Sigma_\alpha x_\alpha \ln x_\alpha$ (3), где f_x и h_x — безразмерные функции состава, содержащие параметры потенциалов взаимодействия. Исходя из (3), автор получает другие термодинамич. функции. Обсуждаются различные вопросы, связанные с явлением смешивания и фазовыми равновесиями; найдено условие для межмолекулярных сил, необходимое для существования азеотропии. На основе теории рассчитаны свойства жидкой системы $CO - CH_4$ в хорошем согласии с экспериментом. Разложение $G(T, P, x)$ в ряд Тэйлора по степеням $\delta f_x = 1 - f_x$ и $\delta h_x = 1 - h_x$ в первом приближении приводит к теории конформных р-ров (Longuet-Higgins H. C., Proc. Roy Soc., 1951, A 205, 247); подробно рассмотрен случай бинарных смесей, когда для силовых постоянных потенциала Леннард-Джонса справедливы правила среднего арифметич. и среднего геометрического.

II. Для состояний, отличных от состояний хаотич. смешения, свободная энергия разлагается вблизи состояния хаотич. смешения методом, аналогичным методу Кирквуда (Kirkwood J. G., J. Chem. Phys., 1938, 6, 70). Показано, что для системы из сферически-симметричных молекул, взаимодействующих с потенциалом Леннард-Джонса, разложение приводится к нетермодинамич. статистич. функциям в-в; путем использования предпосылок ячеечной теории эти функции связываются с термодинамич. свойствами. Выяснено, что эффекты упорядочения малы для смесей молекул одного типа и могут быть значительны для молекул различных видов. Окончательные ур-ния использованы для расчета эффектов упорядочения в смеси $CO - CH_4$. А. Алмазов

27836. **Вращательные колебания в решетках комплексных кристаллов. Часть I. Виды колебаний и теплоемкость. Асано, Томисима** (Rotational lattice vibration in complex crystals. Part I. Vibrational modes and specific heat. Asano Sumitada, Tomishima Yasuo), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 4, 346—354

В кристаллах, содержащих группы сильно связанных друг с другом атомов (отрицательные радикалы, комплексные ионы, гидратные катионы), можно ожидать наличия низкочастотных крутильных колебаний этих групп атомов, помимо низкочастотных трансляционных колебаний, как в идеальных молекулярных кристаллах. Используя одномерную модель решетки (причем радикал рассматривается как жесткий ротор, а ионы внутри радикала — как точечные заряды), авторы анализируют возможные виды и классификацию таких колебаний; именно, можно различать крутильные колебания оптич. и акустич. типов. Обсуждается вклад этих колебаний в теплоемкость при низких т-рах для случая одномерного кристалла. В. Урбах

27837. **Расчет теплоемкости кристалла NaCl. Заславская И. Г.** (Розрахунок теплоємкості кристала NaCl. Заславська І. Г.), Укр. фіз. ж., 1956, 1, № 4, 366—370 (укр.; рез. русск.)

Рассчитана температурная зависимость теплоемкости кристалла NaCl для 10 значений т-р на основе данных, полученных ранее (РЖХим, 1957, 25881) в интервале 15—270°. Результаты хорошо согласуются с эксперим. данными. А. Золотаревский

27838. **К расчету колебаний решетки KCl. Тенерс** (On the calculation of lattice vibrations in KCl. Tenerz E.), Arkiv fys., 1957, 12, № 3, 277—285 (англ.)

Выполнен расчет собственных частот кристалла KCl в пренебрежении различием масс ионов K^+ и Cl^- и в приближении центральных сил для 5 вариантов теории: 1) $T = 293°$ K. Электростатич. силы рассчитываются при эффективном заряде $e^* = e$. Для сил отталкивания учтена 2-я конфигурационная сфера. 2) $T = 293°$ K, $e^* = 0{,}86\ e$, отталкивание только ближайших соседей. 3) Те же предположения для $T = 0°$ K. 4) $T = 0°$ K, $e^* = e$, учтены только ближайшие соседи. 5) $T = 293°$ K, $e^* = 0{,}80\ e$. Учтена 2-я сфера. Параметры сил отталкивания взяты из опытных значений модулей упругости, а при 293° K привлечены еще значения частоты остаточных лучей. В случаях 1, 3, 5 найдена функция распределения колебаний по частотам. Она имеет 2 пика, из которых 2-й соответствует частоте остаточных лучей. Найдена теплоемкость C_v и вычислена температурная зависимость дебаевской т-ры Θ_D. Сопоставление последней величины с опытом дает лучшее согласие при $T < 10°$ и худшее при $T > 10°$, чем Θ_D, вычисленное ранее (Iona M., Phys. Rev., 1941, 60, 882). Нулевая энергия кристалла найдена равной 1,09 *ккал/моль*. Качественно обсуждается возможность влияния неучтенной здесь поляризуемости ионов. К. Толпыго

27839. **Вычисление остаточной энтропии льда и связанные с этим задачи комбинаторики. Мейеринг** (Residual entropy of ice, and related combinatorial problems. Meijering J. L.), Philips Res. Repts, 1957, 12, № 4, 333—350 (англ.; рез. франц., нем.)

Теоретическое вычисление остаточной энтропии разупорядоченного льда показало, что эта величина на ~5% выше, чем $R \ln(3/2)$, определенная ранее (Pauling L., J. Amer. Chem. Soc., 1935, 57, 2680). Для соответствующей модели 2-мерной квадратной решетки колич. различие составляет 6%. Установлено постоянство этого эффекта, что, напр. в случае $Ag_2H_3JO_6$, должно привести к неравным вероятностям ориентаций диполей. Величина энтропии, вычисленная для сотообразной решетки типа графита, оказалась на 20% выше энтропии, определенной ранее (РЖХим, 1956, 21765). Это различие обусловлено наличием гранич-

ных эффектов. Показано также, что выражение Чанга (Chang T. S., Proc. Camb. phil Soc., 1939, 35, 265; Proc. Roy. Soc., 1939, A169, 512) для вычисления энтропии 2-атомной молекулы в решетке может быть непосредственно выведено методом Паулинга. К. Родионов

27840. О межионных вкладах в удельную теплоемкость кобальтаммониевой соли $Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ при очень низких температурах. Накамура, Урю (On the interionic contributions to the specific heat of cobalt ammonium tutton salt $Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ at very low temperatures. Nakamura Tuto, Uryû Norikiyo), J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 7, 760—769 (англ.)

Теоретически исследована магнитная теплоемкость соли $Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в области т-р жидкого гелия. Вычислена часть C_v этой теплоемкости, обусловленная магнитными диполь-дипольными и обменными взаимодействиями между ионами Co^{2+}. При расчетах использовалось то обстоятельство, что ион Co^{2+} в кристалле имеет нижним энергетич. уровнем крамерсов дублет, отделенный от верхних уровней интервалом в 245 *см*$^{-1}$. Таким образом, в области т-р жидкого гелия заселен лишь нижний уровень энергии. Поэтому диполь-дипольные взаимодействия вычисляются с помощью g-факторов нижнего крамерсова дублета, определенных другими авторами из экспериментов по парамагнитному резонансу. С использованием волновых функций этого же уровня обменные взаимодействия определяются как полудиагональная часть от изотропных обменных взаимодействий. Обмен учитывается лишь с первыми и вторыми соседями иона Co^{2+}. Обменные интегралы оцениваются с помощью экспериментально наблюденных констант Вейсса. Используя метод разложения по степеням $1/kT$, авторы оценивают величину C_vT^2/R в $30,2 \cdot 10^{-4}$, что находится в хорошем согласии с эксперим. значением $27 \cdot 10^{-4}$.

Б. Кочелаев

27841. Определение стандартных теплоемкостей газообразных метанола, этанола, метана и этана при 279° К при помощи удельной теплопроводности. Халфорд, Миллер (Stawdard heat capacities of gaseous methanol, ethanol, methane and ethane at 279° K. by thermal conductivity. Halford J. O., Miller George A.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 11, 1536—1539 (англ.)

Теплоемкости (C_V^0) определены при 279° К методом теплопроводности в приборе, описанном ранее (Eucken A., Krome H., Z. phys. Chem. 1940, B 45, 175). Для измерения давления (порядка 10^{-3} *мм* рт. ст.) применялся манометр Кнудсена. Описана методика измерений. Полученные значения C_V^0 для N_2, CH_4, C_2H_6 и C_2H_5OH (для последнего $C_V^0 = 12,90 \pm 0,13$ *кал/моль град*) хорошо согласуются с литературными данными. Для CH_3OH $C_V^0 = 8,14 \pm 0,08$ *кал/моль град*, т. е. на 2—3% ниже ряда ранее полученных значений. Точность измерений ±1%.

В. Болтунов

27842. Теплоемкость, теплота плавления, теплота превращения и теплота испарения хлордифторметана между 16° К и температурой кипения. Нилсон, Уайт (The heat capacity, heat of fusion, heat of transition and heat of vaporization of chlorodifluoromethane between 16° K. and the boiling point. Neilson Eleanor F., White David), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 21, 5618—5621 (англ.)

В калориметре, описанном ранее (Johnston H. L. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 3933), измерена теплоемкость $CHClF_2$ при 16—230° К. При ~59° К обнаружено превращение λ-типа, теплота превращения 16 ± 2 *кал/моль*. Теплота плавления при т. пл. 115,73 ± ± 0,01° К составляет 985,47 ± 1,82 *кал/моль*. Теплота испарения при т. кип. 232,50 ± 0,07° К равна 4832,5 ± ± 12,5 *кал/моль*. В интервале 15—232,5° К рассчитаны и табулированы функции S, $(H - H_0)/T$ и $(F - H_0)/T$. Калориметрически найденное значение энтропии идеального газа при 232,5° К (760 *мм* рт. ст.), 63,92 ± ± 0,28 энтр. ед., расходится с рассчитанным из спектроскопич. данных всего на 0,11 энтр. ед. Кратко обсуждаются аномалии температурной зависимости теплоемкости кристаллич. и жидкого (минимум около 150° К) $CHClF_2$.

Ю. Кесслер

27843. Энтальпия криолита, безводного фтористого алюминия и фтористого натрия при высоких температурах. О'Брайен, Келли (High temperature heat contents of cryolite, anhydrous aluminum fluoride and sodium fluoride. O'Brien C. J., Kelley K. K.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 21, 5616—5618 (англ.)

Методом, описанным ранее (Kelley K. K. и др., U. S. Bur. Mines Tech. Paper, 1946, 686), измерено изменение энтальпии Na_3AlF_6 (I), AlF_3 (II) и NaF (III) при т-рах от 298,15° до 1370°; 1401° и 1746° К соответственно. При 845° К I подвергается полиморфному превращению, теплота превращения ΔH (пр.) = 2160 *кал/моль*, т. пл. I 1300° К, ΔH (пл.) = 27 640 *кал/моль*. II претерпевает превращение при 727° К, ΔH (пр.) = 150 *кал/моль*. Т. пл. III 1285° К, ΔH (пл.) = 8030 *кал/моль*. Полученные данные описываются ур-ниями: I (α) $H_T - H_{298,15} = 45,95\,T + 14,73 \cdot 10^{-3}\,T^2 + 2,78 \cdot 10^5 / T - 15\,942$ (0,2%, 298—845° К), I(β) $H_T - H_{298,15} = 52,15T + 7,93 \cdot 10^{-3}T^2 - 13\,840$ (0,1%, 845—1300° К), I (жидк.) $H_T - H_{298,15} = 93,40T - 26\,420$ (0,2%, 1300—1400° К), II (α) $H_T - H_{298,15} = 17,27T + 5,48 \cdot 10^{-3}\,T^2 + 2,30 \cdot 10^5/T - 6408$ (0,2%, 298—727° К), II(β) $H_T - H_{298,15} = 20,93T + 1,50 \cdot 10^{-3}T^2 - 6500$ (0,1%, 727—1400° К), III (кр.) $H_T - H_{298,15} = 10,40T + 1,94 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,33 \cdot 10^5/T - 3384$ (0,3%, 298—1285° К), III (жидк.) $H_T - H_{298,15} = 16,40T + 170$ (0,1%, 1285—1800° К). Рассчитаны и табулированы величины $S_T - S_{298,15}$.

Ю. Кесслер

27844. К определению температуры вольтовой дуги в углеводородах. II. Расчет термической плазмы из смесей углерода с водородом. Крепелин, Нёйман (Berechnung des thermischen Plasmas von Kohlenstoff — Wasserstoff — Mischungen. (Zur Temperaturbestimmung is Lichtbögen unter Kohlenwasserstoffen. II). Kroepelin H., Neumann Kl.-K.), Optik, 1957, 14, № 7-8, 311—318 (нем.; рез. англ.)

Для определения т-ры малой вольтовой дуги, горящей в жидких углеводородах (РЖХим, 1957, 45518), проведены модельные опыты в когасине (синтетич. углеводород с отношением С : Н ≈ 1 : 2,1). Для этого с помощью ур-ния $(p^+/p)\,p_e = [(2\pi m_e)^{3/2}(kT)^{5/2}Z^+Z_e/h^3Z] \times \exp(-E/kT)$ рассчитан состав термич. плазмы в зоне дуги в зависимости от т-ры при 5000—15 000° К и общем давл. 1 *бар*. Здесь p^+, p и p_e — парц. давления ионизированных и неионизированных атомов и электронов, Z^+, Z и Z_e — их суммы состояний, m_e — масса покоя электрона, h — постоянная Планка и E — энергия ионизации атома. По ур-нию $J_n^m = A_n^m n(T)\,[g_m / Z(T)] \times \exp(E_m/kT)\,h\nu_n^m l$, где A_n^m — вероятность перехода между состояниями m и n, $n(T)$ — число атомов в *см*^{3}, g_m — статистич. вес высшего состояния, $Z(T)$ — сумма состояний, E_m — энергия возбуждения высшего состояния, l — длина испускающего слоя, рассчитаны интенсивности J^+ и J линий 2836 и 2583 Å углерода C^+ и C и построен график $\lg(J^+/J) - T$. Спектрографически измерено J^+/J в когасине при горении дуги длиной 2 *мм*, токе 15 *а* и напряжении 70 *в*. По графику

$\lg J^+/J) - T$ найдено $T = 10\,700°$ K. Ошибка 100% в определении J^+/J дает ошибку в определении т-ры не более 300°. Ю. Кесслер

27845. **Об оценке величины хемисорбционного сродства. Ланге, Редлейн** (Zur Abschätzung von Chemisorptionsaffinitäten. Lange E., Rädlein G.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 6, 724—726 (нем.)

Обсуждено сродство образования окисей (A_{MO}) у Ag и Pt. Изложенные соображения использованы для оценки величины хемисорбционного сродства атомов O, образующихся при диссоциации O_2 ($A_{хем, O_2}$) в поверхностном слое M. Предположено, что связь атомов O с атомами M в поверхностном слое при хемисорбции энергетически подобна связи свободных атомов O и M в газообразной MO. $A_{хем, O_2}$ практически равна A_{MO} с добавлением разности абс. значений теплот сублимации $S_M - S_{MO}$. Оцененные для ряда металлов $A_{хем, O_2}$ и A_{MO} представлены графически. Отмечено, что на основе такой оценки можно объяснить некоторые эксперим. результаты. Г. Бабкин

27846. **Масс-спектрометрическое изучение молекул Cu_2, Ag_2 и Au_2. Дровар, Хониг** (Mass spectrometric study of the molecules Cu_2, Ag_2 and Au_2. Drowart Jean, Honig Richard E.), Mém. Soc. roy. sci. Liège, 1957, 18, Fasc. uniq., 536—537 (англ.)

В масс-спектре, полученном при давл. 10^{-6}—10^{-8} *мм* рт. ст. после бомбардировки паров электронами с энергией 70 *эв*, наблюдаются следующие величины отношения интенсивностей: $Cu_2 : Cu$ $8 \cdot 10^{-4}$ при 1540° K, $Ag_2 : Ag$ $5 \cdot 10^{-4}$ при 1260° K, $Au_2 : Au$ $7 \cdot 10^{-4}$ при 1600° K. Приближенные величины энергии диссоциации, вычисленные с использованием этих отношений, равны $D_0(Cu_2) = 2{,}0_2$, $D_0(Ag_2) = 1{,}6_3$, $D_0(Au_2) = 2{,}1_8$ *эв*. Р. Хмельницкий

27847. **Калориметрические исследования теплот образования некоторых бинарных твердых и жидких сплавов. Клеппа** (Calorimetric investigations of the heats of formation of some binary solid and liquid alloys. Kleppa O. J. Kgl. norske vid. selskabs skr., 1956, № 6, 28 pp., ill.) (англ.)

Обзор результатов работ автора (см. РЖХим, 1958, 20593—20597).

27848. **Термодинамика реакции образования комплексного иона $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$. Шато, Эрвье, Пурадье** (Thermodynamique de la réaction de formation de l'ion complexe argentidithiosulfate. Chateau Henri, Hervier Bernadette, Pouradier Jacques), J. Chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, 54, № 3, 246—250 (франц.)

Равновесие р-ции $Ag^+ + 2S_2O_3^{2-} \rightleftarrows Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ (1) изучено потенциометрич. методом с применением электродов из Ag или из Ag_2S путем постепенного добавления р-ра $AgNO_3$ к р-ру $Na_2S_2O_3$ (0,001—0,1 *M*) при т-рах 25; 35; 49,5 и 68° (±0,2°). Электрод из Ag_2S имеет тот же потенциал, что и электрод из Ag, но последний может вызвать разложение $Na_2S_2O_3$. Активность ионов Ag определяется из нормального потенциала электрода, выраженного в функции от т-ры. Между Ag-электродом и каломельным электродом сравнения включалось жидкостное соединение из 2 *M* р-ра KNO_3. Из полученных э.д.с. вычислены константы диссоциации $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$: 25° $3{,}47 \cdot 10^{-14}$; 35° $1{,}00 \cdot 10^{-13}$; 49,5° $3{,}70 \cdot 10^{-13}$; 68° $2{,}10 \cdot 10^{-12}$. Зависимость от т-ры выражается ур-нием $\lg K = -4166/T + 0{,}510$. Для р-ции (1) вычислено: $\Delta H_{298} = -19{,}05 \pm 0{,}5$ *ккал/моль*; $\Delta G = 19\,050 + 2{,}33\,T$ *кал/моль*; $\Delta G_{298} = -18{,}35$ *ккал/моль*; $\Delta S = -2{,}3 \pm 2$ энтр. ед. Б. Анваер

27849. **К термохимии тиосульфатных комплексов кадмия и цинка. Яцимирский К. Б., Гуськова Л. В.**, Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 9, 2039—2042

Определены теплоты смешения р-ров $Cd(NO_3)_2$ (I) и $Zn(NO_3)_2$ (II) с р-рами $Na_2S_2O_3$ (III) различной конц-ии. Используя литературные данные по константам устойчивости, авторы определили изменения термодинамич. функций для р-ций типа $M^{2+} + nS_2O_3^{2-} = M(S_2O_3)_n^-$. Для комплексов ZnS_2O_3, CdS_2O_3, $Cd(S_2O_3)_2^{2-}$, $Cd(S_2O_3)_3^{4-}$ ΔH соответственно равны 3,5; 0; —1,5; —3,4 *ккал/моль*, а ΔS равны 17, 12, 18, 17 энтр. ед. Присоединение каждой последующей частицы $S_2O_3^{2-}$ связано с убыванием ΔH и ΔS. Все цифры относятся к т-ре 25° и ионной силе $\mu = 1$. К. Яцимирский

27850. **Теплоты образования окиси алюминия, трехокиси молибдена и двуокиси молибдена. Ма** (Heats of formation of alumina, molybdenum trioxide and molybdenum dioxide. Mah Alla D.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 11, 1572—1573 (англ.)

В калориметре, описанном ранее (Humphrey G. L., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1587), определены теплоты сгорания Al, Mo и MoO_2 при 30°. Рассчитаны теплоты образования из элементов Al_2O_3 (—400,4 ± ± 0,3 *ккал/моль*), MoO_3 (—178,1 ± 0,1 *ккал/моль*) и MoO_2 (—140,8 ± 0,2 *ккал/моль*) при 298,15° K. Полученные данные находятся в хорошем соответствии с литературными. Ю. Кесслер

27851. **Теплота образования газообразной пятиокиси азота. Рей, Орр** (The heat of formation of gaseous nitrogen pentoxide. Ray James D., Ogg Richard A., Jr), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 8, 1087—1088 (англ.)

Определена теплота р-ции N_2O_5(газ) + NO(газ) = $= 0{,}742NO_2$(газ) + $1{,}129N_2O_4$(газ). Калориметром служил сосуд Дьюара с жидким хлорбензолом. Калибровка калориметра производилась как описано ранее (РЖХим, 1957, 47312). С привлечением литературных данных по теплотам образования NO и NO_2 и теплоте димеризации $2NO_2 \rightarrow N_2O_4$ авторы вычислили теплоту образования (эндотермическую) N_2O_5 из элементов при 25° $\Delta H_{N_2O_5(газ)} = 3{,}06 \pm 0{,}20$ *ккал/моль*. Л. Резницкий

27852. **Экспериментальное определение свободной энергии образования трехфтористого плутония. Байерс, Мербак** (Experimental estimate of the free energy of formation of plutonium triflouride. Buyers A. G., Murbach E. W.), Nucl. Sci. and Engng, 1957, 2, № 5, 679—686 (англ.)

Изучено равновесие между расплавленными UF_4 и облученным ураном, содержащим Pu в кол-ве $\sim 0{,}95$ *мг* на 1 *г* U при 1573±50° K. В расплаве возможны р-ции $^1/_3$Pu (жидк.) + $^1/_4$$UF_4$ (жидк.) $\rightleftarrows$ $^1/_3$$PuF_3$ (жидк.) + + $^1/_4$U (жидк.) и $^1/_3$Pu (жидк.) + $^1/_3$$UF_3$ (тв.) $\rightleftarrows$ $^1/_3$$PuF_3$ (жидк.) + $^1/_3$U(жидк.). Для обеих р-ций $K = (N_{PuF_3}/N_{Pu})^{1/3} = 4{,}7$, т. е. фториды урана являются хорошим р-рителем Pu. Из эксперим. данных вычислено значение свободной энергии образования PuF_3 при 1573° K по ф-ле $^1/_3\,\Delta F^0_{PuF_3} = {}^1/_4\,\Delta F^0_{UF_4} - 2{,}3\,RT\lg K$; $^1/_3\Delta F^0_{PuF_3} = 93 \pm 1{,}5$ *ккал/экв*. Эта величина согласуется с литературными данными. Л. Резницкий

27853. **О количественном применении дифференциального термографа к некоторым практическим проблемам. Имото, Хирао** (Imoto Fumio, Hirao Kazushige), Егё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1957, 65, № 736, 84—88 (японск.; рез. англ.)

Обсуждается существование линейной зависимости между площадью пика *A* на диф. термограмме и теплотой р-ции ΔH. $A/\Delta H$ мало изменяется с т-рой. Это подтверждается измерением теплоты превращения для нескольких солей; отмечается, что поправочный член, обусловленный различием в теплоемкости, может быть большим. Объяснена диф. термограмма титановых

эмалей. Теплота осаждения TiO_2 во фритте $\sim$ 11 *кал/моль*. Подтверждено, что широкий пик между 550—800° объясняется эндотермич. р-цией, связанной с изменением упаковки образца. Резюме авторов

27854. О термодинамическом анализе при помощи только калориметрии. Мейеринг (On thermodynamical analysis by calorimetry alone. Meijering J. L.), Acta metallurgica, 1956, **4**, № 3, 333—335 (англ.)

Рассматривается применение метода (РЖХим, 1957, 40552) к термодинамич. анализу систем с образованием твердых р-ров. Предложен принципиально аналогичный метод нахождения свободной энергии смешения в жидком состоянии в простых эвтектич. системах с использованием в качестве переменных давления и объема. Ю. Кесслер

27855. О редуцированных уравнениях, выражающих свойства некоторых серий положительных бинарных азеотропных систем. Свентославский В., Малесинский В., Бюл. Польской АН, 1956, Отд. 3, **4**, № 3, 155—160

На основании работ, опубликованных ранее (Roczn. Chem., 1930, **10**, 97; 1951, **25**, 98, 109, 381; РЖХим, 1957, 7454), введены ур-ния, в которых выступают приведенные азеотропные параметры, выражающие универсальные зависимости для серий азеотропных смесей, образующих регулярные р-ры. Эксперим. данные для шести азеотропных серий, образованных шестью различными агентами (ацетон, *н*-пропилформиат, изоамиловый спирт, фенол, пирокатехин и резорцин) и 3 гомологич. рядами (парафинов, 1- и 2-ядерных ароматич. углеводородов), хорошо укладываются на универсальную кривую, полученную на основании предложенных ф-л. Значительные отклонения от универсальной кривой обнаружены у двух серий, в которых азеотропными агентами были метанол и уксусная к-та. С. Бык

27856. Молекулярная интерпретация азеотропных явлений. I. Общее рассмотрение. II. Постоянство молекулярных обменных энергий в рядах гомологических азеотропов и расчет области образования азеотропов. Масико, Йосимото (Mashiko Joichiro, Joshimoto Toshio), Токё когё сикэнсё хококу, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo, 1957, **52**, № 5, 158—164, XVIII; 165—170, XVIII (японск.; рез. англ.)

I. Даны общие выражения для «силы, обусловливающей образование азеотропов» в бинарных р-рах, и для условий существования азеотропов. Допускается квазикристаллич. модель для р-ров, которые предполагаются в азеотропной точке «строго регулярными р-рами». Вводится представление для энергии взаимодействия молекул компонентов. Азеотропные смеси разбиты на 4 класса в зависимости от типа мол. взаимодействия. Рассчитана и обсуждена «сила, обусловливающая образование азеотропов» (мол. обменная энергия).

II. Применяя правило Трутона к гомологич. рядам, авторы показывают на примерах постоянство мол. обменной энергии w для азеотропов, составленных из индивидуальных компонентов и из смеси гомологов. На основе ур-ний, выведенных в части I, найдены максим. и миним. т-ры кипения компонентов в азеотропных смесях гомологов и сравнены с величинами, полученными иными методами. Основное ур-ние, выведенное в I части, может быть применено для корреляции данных по азеотропии. Резюме авторов

27857. Статический метод измерения давления пара над раствором. Купина Н. А., Равдель А. А., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 9, 1405—1408

Описана лабор. установка для измерения давления пара над р-рами статич. методом. Принцип действия установки: давление пара в замкнутом пространстве передается на служащую нуль-инструментом манометрич. трубку, наполненную ртутью; возникшее в нуль-инструменте давление уравнивают внешним давлением, которое отсчитывают на закрытом манометре с помощью катетометра. Приведена схема установки, излагается методика измерений. Конструкция установки позволяет проводить измерения при низких т-рах (до —10°). Измерено давление пара в системах $NaCl—H_2O$ (при —6°) и $CoCl—H_2O$ (при +25°). Эксперим. и литературные данные хорошо совпадают. Точность описанного метода ± 0,2—0,5%. С. Бык

27858. Давление пара металлического тулия. Спеддинг, Бартон, Дане (The vapor pressure of thulium metal. Spedding F. H., Barton R. J., Daane A. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 19, 5160—5163 (англ.)

Эффузионным методом а) по потере веса образца и б) радиометрич. определением кол-ва паров Tu, содержащих радиоактивный изотоп Tu^{170}, сконденсированных на танталовом диске, измерено давление пара Tu при 809—1219° K. Оба метода дали совпадающие результаты, выражающиеся ур-нием $\lg P(\text{мм}) = -[(1{,}2552 \pm 0{,}0045) \cdot 10^4/T] + 9{,}1761 \pm 0{,}0457$. Рассчитанная теплота сублимации составляет 57,44 ± ± 0,20 *ккал/моль*. Высокое давление пара трактуется как следствие ослабления межатомных связей Tu из-за почти полного заполнения 4*f*-оболочки. Ю. Кесслер

27859. Термодинамика системы $Ti—Ti_2O_3$ и энергия диссоциации TiO и TiO_2. Берковиц, Чупка, Инграм (Thermodynamics of the $Ti — Ti_2O_3$ system and the dissociation energy of TiO and TiO_2. Berkowitz J., Chupka W. A., Inghram Mark G.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 11, 1569—1572 (англ.)

Масс-спектрометрическим анализом паров, эффундирующих из Mo- или Ta-ячейки Кнудсена или ячейки из окиси тория, найдено, что газообразная фаза, находящаяся в равновесии с твердой системой $Ti—TiO_2$ при 1800—2000° K, содержит Ti, TiO и TiO_2. Определены теплоты сублимаций для TiO $\Delta H^\circ_{298} = 139 \pm 5$ *ккал/моль*, для TiO_2 $\Delta H^\circ_{298} = 146 \pm 5$ *ккал/моль*; рассчитаны энергии атомизации TiO и TiO_2, равные 6,8 и 13,5 *эв* соответственно. Э. Чудинов

27860. Пятифтористая сурьма; плотность, точка плавления и давление пара. Гофман, Джолли (Antimony pentafluoride: density, melting point, and vapor pressure. Hoffman Charles J., Jolly William L.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 11, 1574—1575 (англ.)

Измерен уд. вес SbF_5 в интервале 10—70°. Эксперим. данные с точностью ± 0,3% подчиняются ф-ле: $\rho = 3{,}193 - 3{,}67 \cdot 10^{-3}t + 3 \cdot 10^{-6}t^2$; точка плавления 8,3 ± 0,3°. Давление пара, определенное статич. методом в стеклянном изотенсископе в пределах 9—50°, выражается ф-лой $\lg P_{\text{мм}} = 8{,}567 - 2364{,}1/T$. Высокое значение константы Трутона ($\sim$ 25) указывает на высокую степень ассоциации жидкости. Э. Чудинов

27861. Равновесие жидкость — пар в системе ацетон — бензол — циклогексан. Курманадхарао, Кришнамурти, Венкатарао (Vapour-liquid equilibria: System acetone (1)-benzene (2)-cyclo-hexane (3). Kurmanadharao K. V., Krishnamurty V. V. G., Venkatarao C.), Recueil trav. chim., 1957, **76**, № 9—10, 769—778 (англ.)

Равновесие жидкость — пар в тройной системе ацетон — бензол — циклогексан исследовано при 760 *мм* рт. ст. Измерения проводились на видоизмененном приборе Кольбурна. Эксперим. скорректированные данные $T — x — y$ представлены в таблице и на двух треугольных диаграммах. Вычислены $\lg(\gamma_1/\gamma_2)$ и $\lg(\gamma_3/\gamma_2)$ по ф-ле $\lg(\gamma_i/\gamma_j) = \lg \alpha_{ij} + \lg(P_j^0/P_i^0)$, где α_{ij} — относи-

тельная летучесть, γ — коэф. активности. Термодинамич. соответствие эксперим. данных проверено при помощи предложенных ранее (РЖХим, 1957, 26095) ф-л, а также видоизмененного ур-ния Маргулеса для тройных систем (РЖХим, 1957, 56991). Проведено коррелирование величин γ при среднем значении константы видоизмененного ур-ния Маргулеса $C_t = 0,7$. Установлено хорошее совпадение эксперим. данных с величинами, вычисленными из скоррелированных значений γ. В исследованной системе не обнаружено тройного азеотропа. С. Бык

27862. **Равновесие жидкость — пар в системах циклогексан — метилизобутилкетон и бензол — метилизобутилкетон. Дакшинамурати, Рама-Рао, Рагхавачария, Венката-Рао** (Vapour-liquid equilibria: cyclohexanemethyl isobutyl ketone and benzenemethyl isobutyl ketone systems. Dakshinamurty P., Rama Rao G. Jaya, Raghavacharya M. V., Venkata Rao C.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **ВС16, № 8**, В340—В344 (англ.)

Равновесие жидкость — пар в бинарных системах циклогексан (I) — метилизобутилкетон (II) и бензол (III) — II исследовано в изобарич. (760, 600 и 400 *мм рт. ст.*) и изотермич. (80°) условиях. Измерения проводились на приборе типа Кольбурна. Состав равновесных фаз определялся рефрактометрически. У системы I — II равновесные изотермич. и изобарич. данные хорошо коррелируются при помощи предложенного ранее (Wohl, Kurt, Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs, 1946, 42, 215) видоизмененного ур-ния Маргулеса. Термодинамич. соответствие эксперим. данных проверено по Редлиху и Кистеру. Изотермич. данные для $\pi = f(x)$, где π — общее давление и x — состав, указывают на отклонение системы I — II от закона Рауля. Величины $\lg\gamma_1$ и $\lg\gamma_2$, где γ — коэф. активности, показывают максимум и соответственно минимум для одного и того же состава жидкой фазы. Среднее расхождение между эксперим. и вычисленными значениями γ равно 2%. У системы III — II величина относительной летучести α практически не зависит от давления. Характер зависимости величины α от состава, проверка эксперим. данных по предложенному ранее Отмером (Othmer D. F., Gilmont R., Industr. and Engng Chem., 1944, 36, 858) методу, а также по Редлиху и Кистеру, указывают на то, что система III — II может рассматриваться как идеальная. С. Бык

27863. **Равновесие жидкость — пар в неидеальных растворах при высоких давлениях. Часть III. Система бензол — *н*-пропанол. Кумаркришна-Рао, Свами, Рао** (High pressure vapour-liquid equilibria of non-ideal solutions. Part III. Benzene — n-propanol system. Kumarkrishna Rao V. N., Swami D. R., Rao M. Narasinga), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **ВС16, № 6**, В233—В240 (англ.)

Равновесие жидкость — пар в системе бензол — *н*-пропанол исследовано в интервале давл. 3—21 *кг/см²*. Состав равновесных фаз определялся по плотности и показателю преломления. Построены диаграммы $t - x$; $t - y$; $x - y$; $\lg\gamma - x$. Проведено коррелирование эксперим. данных по ур-нию Редлиха — Кистера: $\lg\gamma_B/\gamma_P = B(1-2x_B) + C[6x_B(1-x_B)-1] + D(1-2x_B) \times [1-8x_B(1-x_B)]$, где индекс «В» относится к бензолу, а «Р» — к пропанолу. При увеличении давления содержание *н*-пропанола в азеотропной смеси заметно возрастает (до $p = 8$ *кг/см²*); при дальнейшем увеличении давления этот эффект уменьшается. Предложено ур-ние: $\lg T = 0,4177 \lg(\pi/0,07) + 2,4167$, где T — т-ра кипения азеотропа в °K, π — общее давление в *кг/см²*. Зависимость $\lg y_B/y_P$ от $\lg x_B/x_P$ носит прямолинейный характер и описывается ур-нием $\lg y_B/y_P = m \lg x_B/x_P + C$. Вычислены константы m и C как функции общего давления π. Получено ур-ние: $x_{Baz} = 1/(1+10^k)$; $k = (\pi - 9,11)/(3,265\pi - 77,55)$, где x_{Baz} — мольная доля бензола в азеотропной смеси. Часть II см. РЖХим, 1958, 3772. С. Бык

27864. **Растворимость двуокиси углерода в воде при повышенных давлениях. Бартоломе, Фриц** (Löslichkeit von Kohlendioxyd in Wasser bei höheren Drucken. Bartholomé E., Friz Hans), Chem.-Ingr-Techn., 1956, **28, № 11**, 706—708 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследована растворимость CO_2 в воде при 10,20 и 30° и давл. 1—20 *атм*. Показана зависимость коэф. растворимости от т-ры и от парц. давл. CO_2. А. Мамет

27865. **Термические превращения в твердых телах. Уббелоде** (Thermal transformations in solids. Ubbelohde A. R.), Quart. Revs. London. Chem. Soc., 1957, **11, № 3**, 246—272 (англ.)

Обзор. Библ. 66 назв.

27866. **О противоречиях в теории П. С. Эренфеста. (Ответ И. П. Базарову). Мохнаткин М. П.**, Ж. физ. химии, 1957, **31, № 11**, 2584—2585

Дискуссионная статья. К РЖХим, 1957, 29906.

27867. **Предплавление и образование твердых растворов. Уббелоде** (Premelting and the formation of solid solutions. Ubbelohde A. R.), Analyt. chim. acta, 1957, **17, № 1**, 1—6 (англ.; рез. франц., нем.)

Обсуждая вопрос о предплавлении, заключающемся в появлении аномалий ряда свойств в твердой фазе в-в вблизи их точки плавления, автор рассматривает механизм плавления и явление предплавления для различных типов кристаллич. решеток. Рассмотрены критерии появления гомофазного предплавления и указывается на необходимость не только термодинамического, но и структурного исследования явлений предплавления. Отмечена связь между образованием твердых р-ров при наличии примесей и явлением предплавления. А. Золотаревский

27868. **Гетерофазные флуктуации вблизи точки плавления. Лукасик** (Heterophase fluctuations near the freezing point. Lukasik S. J.), J. Chem. Phys., 1957, **27, № 2**, 523—527 (англ.)

На основе теории Френкеля произведены для *о*-крезола и бензола численные расчеты безразмерной величины $I'(T)$, характеризующей эффект, обусловленный гетерофазными флуктуациями. Результаты расчета, представленные графически, показывают обратную зависимость $C = I'(T) \cdot kT_0^2/\lambda$ от $T - T_0$, где T_0 — т-ра плавления, T — т-ра жидкой фазы, λ — скрытая теплота плавления. Для максим. эффекта гетерофазных флуктуаций $C \sim \sigma^{-3/2}$, где σ — поверхностная энергия на разделе твердой и жидкой фаз. Расчетные значения сопоставлены с эксперим. данными и дана оценка параметра g_0, характеризующего размеры областей, где происходят предпереходные фазовые изменения. А. Золотаревский

27869. **Несегнетоэлектрические фазовые переходы в твердых растворах, образующихся в системах $(Ca, Sr)(Ti, Zr)O_3$ и $Na(Nb, Ta)O_3$. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И., Шолохова Е. Д.**, Ж. техн. физики, 1957, **27, № 11**, 2528—2534

Исследована температурная зависимость диэлектрич. проницаемости (ε) и коэф. линейного расширения (α) в твердых р-рах, образующихся в системах $SrTiO_3 - CaTiO_3$ (I), $SrTiO_3 - CaZrO_3$ (II), $SrZrO_3 - CaTiO_3$ (III), $NaNbO_3 - NaTaO_3$ (IV). В системах I, II, III ε всех изученных образцов уменьшается при увеличении т-ры. Отмечены максимумы на кривых ε и изменение α при т-рах, соответствующих максимумам. Полученные данные указывают на отсутствие антисегнетоэлектрич. переходов и на наличие обыч-

ных кристаллографич. переходов (из тетрагональной в орторомбическую или в фазу, близкую к кубической). В системе IV также получены указания на наличие обычных кристаллографич. переходов и сделан вывод, что $NaTaO_3$ не является сегнетоэлектриком. Л. Витинг

27870. **Измерения газовым термометром при высоких температурах. I. Новый метод измерений газовым термометром. II. Определение точки золота. Мозер, Отто, Томас** (Gasthermometrische Messungen bei hohen Temperaturen. I. Neue gasthermometrische Methode. II. Bestimmung des Goldpunktes. Moser H., Otto J., Thomas W.), Z. Phys., 1957, 147, № 1, 59—75, 76—91 (нем.)

I. Описан газовый термометр, основанный на новом принципе. До сих пор принятые методы постоянного объема и постоянного давления основаны на нагревании сосуда термометра от некоторой опорной т-ры (напр. 0°) до т-ры, которую надлежит измерить; новый термометр работает при «постоянной т-ре термометрического сосуда» так, что неконтролируемые эффекты десорбции при нагревании в заметной мере исключаются, оказывая влияние на измеренную т-ру, в 2,5 раза меньшее, чем при первых двух методах. Необходимое для измерений изменение состояния достигается при расширении термометрич. газа, причем часть газа переходит во вспомогательный объем, находящийся при опорной т-ре. Разработанный ртутный дифференциальный манометр (погрешность $\pm$ 0,002 *мм* рт. ст.) позволяет уравновешивать давление в термометре противодавлением во втором вспомогательном объеме, изменение которого измеряется. Измерения т-ры сводятся к измерению объемов путем взвешивания ртути. Погрешности составляют $\sim$ 0,1° в точке затвердевания Au.

II. Определена т-ра золотой точки, оказавшаяся равной 1064,76 $\pm$ 0,1°. Для исключения систематич. ошибок применялись разные газы: N_2, Ar, CO_2, Kr, Xe. Определялись как точка плавления, так и точка затвердевания (разность $<$ 0,1°) при различных (от $\sim$ 750 до $\sim$350 *мм* рт. ст.) давлениях, что позволяло проводить экстраполяцию к нулевому давлению без применения значения второго вириального коэф. Выполнены контрольные измерения с той же аппаратурой, но методами постоянного давления и постоянного объема. Новое значение точки золота уменьшает на $\sim$ 1/3 разность значений константы излучения, вычисленных из атомных констант и определенных экспериментально. Авторы считают, что объяснение остальных $\sim$ 2/3 этой разности можно ожидать лишь путем новых измерений излучения. В. Соколов

27871. **О полиморфном превращении кристаллов камфоры. Жафре** (Remarques sur une transformation polymorphique des cristaux de camphre. Jaffray Jean), J. phys. et radium, 1957, 18, № 4, 280 (франц.)

При помощи термич. анализа и дилатометрии исследовано полиморфное превращение камфоры при 90°. Указывается на невозможность обнаружить полиморфизм по измерению давления пара. И. Каменцев

27872. **Состояние ацетилена вблизи критической точки. Бруни** (Lo stato precritico dell'acetilene. Bruni Giordano), Idrocarburi, 1955, 4, № 5, 23—28 (итал.; рез. франц., англ.)

27873. **Влияние ионов на процессы образования зародышей в жидкостях. II. Жидкости при положительном давлении в метастабильном термодинамическом равновесии (перегретые жидкости). Бертанца, Мартелли** (Influence of ions on the nucleation processes in liquids. II. Liquids under positive pressure in metastable thermodinamical equilibrium (overheated liquids). Bertanza L., Martelli J.), Nuovo cimento, 1955, 1, № 2, 324—336 (англ.; рез. итал.)

Опираясь на данные, приведенные в ранее опубликованной статье (часть I, РЖХим, 1956, 3395), авторы рассматривают поведение перегретой жидкости, закипание которой стимулируется ионами, в предположении метастабильного термодинамич. равновесия. Анализируются условия равновесия пузырька (П), содержащего *n* молекул и *N* ионов, для ряда случаев, и вводится понятие крит. радиуса П. П, не достигший крит. радиуса, может увеличиваться только с затратой свободной энергии. Если же радиус П превысит критический, дальнейшее увеличение становится энергетически выгодным, и П быстро растет. Дается общее выражение для числа крит. П, образующихся в единицу времени. Из него оценивается «время ожидания», т. е. время между моментом возникновения метастабильного равновесия и моментом появления первого крит. П. Сравнение с экспериментом показывает, что в некоторых случаях вкладом ионов в образование центров закипания пренебрегать нельзя. Наличие ионов сильно сокращает время ожидания. Авторы вычислили плотность П для следов релятивистских частиц в пузырьковой камере, наполненной диэтиловым эфиром при 145°, и получили значение, равное 30 П на 1 *см* (эксперим. 25 П). С. Ф.

27874. **Об испарении капелек в камере ракетного двигателя. Содха, Джайн** (On evaporation of droplets in rocket motor chamber. Sodha Mahendra Singh, Jain Virendra Kumar), Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1957, A23, № 3, 143—149 (англ.)

Рассмотрена теория испарения капелек в изотермич. и неизотермич. условиях. В отличие от работы, опубликованной ранее (РЖХим, 1954, 11704; 1955, 28456), где результаты были получены на основе ур-ния Кнудсена, авторы исходят из известного ур-ния для скорости испарения, данного Максвеллом и Лэнгмюром, что приводит к ур-ниям, более удобным для численного решения. Приведен пример вычисления по изотермич. модели времени жизни капельки анилина начального радиуса 10^{-2} *см*. А. Золотаревский

27875. **Образование ядер металлической меди из водного раствора. Кортни** (Nucleation of copper metal from aqueous solution. Courtney Welby G.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 10, 1461—1462 (японск.)

Измерена величина индукционного периода τ образования ядер меди по р-ции $2Cu^{2+} = Cu^0 + Cu^{2+}$, который определялся как период времени от момента добавления H_2SO_4 к р-ру, содержащему Cu^+, до появления эффекта Тиндаля; найдена графич. зависимость τ от начальной конц-ии Cu^+ при конц-ии H^+ 1 *М*. Обсуждается механизм этого процесса. Н. Афонский

27876. **Влияние полиэлектролитов на осаждение углекислого кальция. Вильямс, Руруэйн** (Effect of polyelectrolytes on the precipitation of calcium carbonate. Williams Forrest V., Ruehrwein Robert A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 18, 4898—4900 (англ.)

Исследовано осаждение $CaCO_3$ из р-ров, содержащих $5,2 \cdot 10^{-3}$ *М* Ca^{2+} и $4,6 \cdot 10^{-3}$ *М* Na_2CO_3 в присутствии полимерных электролитов: полиметакрилата натрия со степенью полимеризации $\sim$ 6000 (I) и продукта присоединения NH_3 к сополимеру изобутилена и малеинового ангидрида (II). Проводилось фотометрич. измерение помутнения. Если время до начала осаждения (период индукции) возрастает, то скорость осаждения и кол-во осажденного $CaCO_3$ уменьшаются. Чем больше конц-ия полимера, тем период индукции больше; при конц-ии I $>$ 0,025 н. и II $>$ 0,0088 н. осаждения не происходит. При уменьшении степени полимеризации I период индукции уменьшается. На микрофотографиях показано влияние конц-ии полимера на форму

и размер кристалла. Из изменения сопротивления р-ра при осаждении делается вывод, что скорость образования зародышей очень велика; присутствие полимера сказывается лишь на 2-й стадии образования кристалла — росте зародышей до макроскопич. размеров.
Б. Анваер

27877. **Определение скорости роста частиц гидраргиллита в алюминатном растворе за счет линейного роста кристаллических граней. Ляпунов А. Н., Холмогорцева Е. П.,** Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 9, 1306—1310

Предлагается метод вычисления средней скорости роста кристаллич. частиц за счет линейного роста граней кристаллов из результатов определения веса фракции частиц известных размеров в затравке и в кристаллич. осадке по истечении некоторого времени. Для применения предполагаемого метода необходимо знать функцию распределения кристаллов по размерам для затравки и исключить слипание кристаллов в процессе роста. Метод разработан применительно к исследованию роста частиц гидраргиллита в алюминатном р-ре.
М. Баранаев

27878. **Плавление границ зерен. Шевмон** (The melting of grain boundaries. Shewmon P.), Acta Metallurgica, 1957, **5**, № 6, 335—336 (англ.)

Обсуждается на основе законов термодинамики различие в точках плавления границ зерен (ГЗ) и их объема. Автор указывает, что это различие может быть обусловлено рядом причин, как-то: неравновесной конц-ией р-ра у ГЗ; быстрым падением механич. прочности ГЗ при т-ре, близкой к точке плавления; быстрым образованием и увеличением кол-ва расплава у ГЗ.
Ф. Сломянская

27879. **Количественное исследование процессов осаждения. XIII. Изучение осаждения малорастворимых фторидов. Черницкий, Тежак** (Methorics of the precipitation processes. XIII. Study of the precipitation of sparingly soluble metal fluorides. Černicki B., Težak B.), Croat. chem. acta, 1956, **28**, № 3, 175—179 (англ.; рез. сербохорв.)

Нефелометрически изучено образование малорастворимых CaF_2 (I), MgF_2 (II), LaF_3 (III) и ThF_4 (IV) по ур-нию $M(NO_3)_n + nNH_4F \rightarrow nNH_4NO_3 + MF$, где М — ион металла, в разб. р-рах. Определены кривые зависимости мутности образующегося золя при постоянной конц-ии одного реагента от переменной конц-ии другого. Частицы I чрезвычайно быстро (в течение 1 мин.) достигают постоянного размера ($\sim$ 250 *мμ*). Совпадение максимума мутности при более высоких конц-иях золя с эквивалентной точкой указывает на то, что он является изоэлектрич. максимумом (ИМ). Сдвиг максимума в область более высоких конц-ий F^- при понижении конц-ии золя указывает, что он является и кристаллизационным максимумом (КМ). Аналогично ведет себя и **II**, за исключением более медленного роста частиц. Для **III** максимумы выражены резко, но и они, по-видимому, являются КМ. Золи **IV** обладают очень значительной мутностью и проявляют раздельные **ИМ** и **КМ**. Вычисленные произведения растворимости **I—IV** зависят от конц-ии золя. Для III найдены величины ПР от $4{,}1 \cdot 10^{-11}$ до $1{,}1 \cdot 10^{-8}$. Часть XII см. РЖХим, 1957, 43991.
И. Рысс

27880. **Спонтанная конденсация в сверхзвуковом потоке влажного воздуха. Вакесима** (Spontaneous condensation in a supersonic flow of humid air. Wakeshima Hiromu), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 2, 141—148 (англ.)

См. РЖФиз, 1956, 27264.

27881. **IV. Влияние величины ионов на количественные соотношения компонентов в двойных солях. V. Постепенный переход от соединений, плавящихся инконгруэнтно, к соединениям, плавящимся конгруэнтно, в сериях двухкомпонентных систем. Пенкаля,** Бюл. Польской АН, 1956, отд. 3, **4**, № 9, 605—607, 609—611

IV. Ранее (РЖХим, 1957, 3725) показано, что в схему Свентославского (Świętosławski W., Roczn. chem., 1949, **23**, 7) постепенного перехода от истинных твердых р-ров к типичным эвтектикам в ряду двухкомпонентных систем, образованных каким-либо органич. соединением и членами данного гомологич. ряда с все более низкими т-рами плавления, можно также включить двухкомпонентные системы неорганич. солей. Когда размеры ионов обоих компонентов сильно различаются, образуются двойные соли (ДС), состав которых зависит главным образом от отношения радиусов ионов. ДС, в состав которых входят соединения с одинаковым анионом (А) и различными равновалентными катионами (К), содержат тем больше меньшего К, чем больше различие в размерах К. Отклонение от этой закономерности наблюдается в случае очень сильной ионной поляризации. В ДС, образованных соединениями с одинаковыми А и разновалентными К (1- и 2-валентными), содержание 2-валентного К возрастает с уменьшением его радиуса и с ростом радиуса 1-валентного К.

V. Показано, что в ряду 2-компонентных систем, образованных солью A с солями B_1, B_2, B_3..., содержащими тот же А, происходит постепенный переход от соединений, плавящихся инконгруэнтно (СПИ), к соединениям, плавящимся конгруэнтно (СПК). В системах, состоящих из одно-одновалентной соли A с достаточно большим К и солей ряда B_1, B_2, B_3, содержащих тот же А и 2-валентные К, вероятность образования СПК тем больше, чем меньше 2-валентный К. В системах, образованных солью A с относительно небольшим 2-валентным ионом с рядом солей B_1, B_2, B_3..., содержащих тот же А, что и соль A, и 1-валентные К, вероятность перехода от СПИ к такого же типа СПК тем больше, чем больше 1-валентный К. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 3726.
H. Wróblowa

27882. **К термодинамике оптических антиподов. I, II. Маузер** (Zur Thermodynamik optischer Antipoden. I, II. Mauser Heinz), Chem. Ber., 1957, **90**, № 3, 299—306, 307—319 (нем.)

I. Бинарные системы оптич. антиподов в жидком состоянии не отклоняются от законов идеальных р-ров даже в случае образования рацемич. соединения. В этом случае, однако, принято считать (Roozeboom H. W. B., Aten A. H. W., Z. Phys. Chem., 1899, **53**, 494), что соединение должно присутствовать в жидкой фазе и что, следовательно, жидкие смеси оптич. антиподов не могут быть идеальными.

II. Показано, что если в смешанной жидкой фазе образуются мол. соединения, то эта жидкая фаза все же может вести себя, как идеальный р-р; при этом активности компонентов равны *стехиометрическим* мольным долям и, разумеется, отличны от действительных мольных долей. Отсюда следует, что из зависимости активностей от стехиометрич. мольных долей (т. е. из термодинамич. поведения смешанной фазы) нельзя сделать заключения об образовании соединения. Таким образом, нельзя без крит. рассмотрения считать, как это делали Роозебоом и Атен, активности равными действительным мольным долям; основанное на этом предположении объяснение кривой плавления с дистектикой неверно. При выводе выражения для кривой дистектич. плавления безразлично, исходить ли из представления о сингулярной смешанной фазе или из представления об образовании мол. соединения. Обработка литературных данных о двойных системах оптич. антиподов (6 систем) и данных автора для двух систем указывает на идеальное поведение расплавов вплоть до точки затвердевания.
В. С.

27883. О растворимости в воде твердых веществ и газов. Люно (Sur la solubilité dans l'eau des solides et des gaz. Luneau J.), Bull. Union physiciens, 1957, 51, № 435, 472—474 (франц.)

Указывается на ограничения правила растворимости твердых и газообразных в-в, предложенного ранее (Custaud, Bull. Union physiciens, № 432), согласно которому из аналогичных соединений двух элементов одной и той же группы периодической системы соединение более тяжелого элемента менее летуче, менее растворимо в воде, если оно твердое, и более растворимо, если оно газ. Показана неверность этого правила для летучести водородных соединений металлоидов, растворимости газов, напр., CO, NO, NH_3, HCl, SO_2, растворимости сульфатов и гидратов окисей щел.-зем. металлов и гидратов $CaSO_4$. Б. Анваер

27884. Методы расчета свойств тройных систем по данным для двойных систем. Громаков С. Д., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 11, 2373—2383

На основе исследования поверхностей переноса предложен метод расчета свойств, представленных одним полем, тройной системы по данным для двойных систем. Схема вычислений дана в аналитич. форме, примененной к числовым расчетам. Проведен расчет ликвидуса, солидуса и уд. электросопротивления системы Ni — Cu — Mn, общего давления пара в тройной системе этанол — 1,2-дихлорэтан — бензол, т-р кипения (при давл. 760 *мм* рт. ст.) для системы бензол — толуол — *м*-ксилол, уд. веса, вязкости и поверхностного натяжения для системы этанол — глицерин — вода. По мнению автора, метод нуждается в дальнейшей разработке. См. также РЖХим, 1955, 54628. Ю. Любитов

27885. О системе Ga-Ge. Рош (Zur Kenntnis des Systems Gallium-Germanium. Roche Ninon de), Z. Metallkunde, 1957, 48, № 2, 59—60 (нем.; рез. англ.)

Система Ga — Ge исследовалась методами термич., рентгеноструктурного анализов и термодинамич. расчетом. Построена диаграмма квазиэвтектич. типа с малой растворимостью Ga в твердом Ge (при 30° 2,1 ат.% Ga). Со стороны Ga возможна перитектика при 0,1 вес.% Ge. Рассчитана энтропия плавления Ga 4,42 и Ge 6,71 энтр. ед. Р. Минц

27886. Сплавы Pd-Ir. Рауб, Плате (Die Palladium — Iridium — Legierungen. Raub Ernst, Plate Werner), Z. Metallkunde, 1957, 48, № 8, 444—447 (нем.; рез. англ.)

Сплавы Pd-Ir исследовались методами рентгеноструктурного и микроструктурного анализа, измерением твердости и микротвердости. В области, прилегающей к чистому Pd, определялась т-ра солидуса. Диаграмма состояния системы Pd-Ir подобно диаграмме Pt-Ir представляет непрерывный ряд твердых р-ров, но имеет широкую 2-фазную область при низких т-рах. Крит. т-ра разделения фаз в системе Pd-Ir равна 1480°, что на 400° ниже, чем в системе Pt-Ir. При прибавлении Pd к твердым р-рам Pd-Ir твердость сплавов значительно возрастает. Влияние длительного отпуска при 700° на твердость сплавов Pd-Ir незначительно. Р. М.

27887. Равновесие в системе медь — бериллий — алюминий. I. Тройная диаграмма состояния. Никкель (Gleichgewichtsverhältnisse im System Kupfer — Beryllium — Aluminium. I. Das ternäre Zustandsschaubild. Nickel Otto), Z. Metallkunde, 1957, 48, № 7, 417—424 (нем.; рез. англ.)

Исследован Cu-угол диаграммы Cu — Be — Al до 26% Be и 18% Al. Образцы приготовлялись сплавлением Cu, Al и Cu-Be-сплава в вакууме или атмосфере CO_2. Предварительно гомогенизированные образцы выдерживались при 450—800°, закаливались в воду, после чего подвергались рентгено- и микроструктурному анализам. Кристаллизация сплавов происходит по двум перитектич. 4-фазным р-циям. В области затвердевания имеется крит. точка. β-Фаза в тройной системе испытывает перитектоидный распад при 647°, что свидетельствует о различии в характере β-фаз систем Cu — Be и Cu — Al. Фазы γ Юм-Розери из систем Cu — Be и β из Cu — Al, имеющие одинаковую электронную конц-ию, не переходят прямо одна в другую. Это указывает на большую стабильность фазы Лавеса. В твердом состоянии протекают перитектоидные и эвтектоидные 4-фазные р-ции. δ-Фаза возникает при 500° уже при весьма малых содержаниях Be (0,21% Be при 7,8% Al). Библ. 20 назв. Е. Понятовский

27888. Соединения переходных металлов с бериллием, кремнием, германием и оловом. Черкашин, Гладышевский, Крипякевич (Сполуки перехідних металів з берилієм, кремнієм, германієм і оловом. Черкашин Є. Є., Гладишевський Є. І., Крип'якевич П. І.), Доповіді та повідовлення. Львівськ. ун-т, 1957, вып. 7, ч. 3, 180—183 (укр.)

Методами рентгеноструктурного анализа и микроструктуры исследованы сплавы в системах: Mn — Be, Cr — Be, V — Be, Nb — Be, Mo — Be, W — Be, Mn — Co — Si, Mn — Ni — Si, Mn — Co — Ge, Mn — Ni — Ge, Mn — Co — Sn, Mn — Ni — Sn. Найдены следующие соединения (приводятся ф-ла соединения, структурный тип, сингония и константы решетки в kX): $MnBe_3 \rightarrow {}_{13}(MgCu_2)$, куб., *a* 5,91; $CrBe_{12}(ThMn_{12})$ тетрагон., *a* 7,219, *c* 4,168, *c/a* 0,577; $MoBe_{12}(ThMn)_{12}$, *a* 7,240, *c* 4,180, *c/a* 0,577; $VBe_{12}(ThMn_{12})$, *a* 7,251, *c* 4,186, *c/a* 0,577; $NbBe_{12}(ThMn_{12})$, *a* 7,357, *c* 4,247, *c/a* 0,577; $Co_2MnSi(CsCl)$, куб., *a* 2,827; $Co_2MnGe(Cu_2MnAl)$, куб., *a* 5,72; $Ni_2MnGe(Cu_2MnAl)$, *a* 5,68; $Co_2MnSn(Cu_2MnAl)$, *a* 5,991; $Ni_2MnSn(Cu_2MnAl)$, *a* 6,045; $Mn_3Co_3Si_2(MgZn_2)$, гексагон., *a* 4,738, *c* 7,452, *c/a* 1,572; $Mn_3Ni_3Si_2(MgZn_2)$ *a* 4,752, *c* 7,492, *c/a* 1,576. П. Крипякевич

27889. Равновесие между металлическим титаном, $TiCl_2$ и $TiCl_3$ в расплавах NaCl-KCl. Крей, Келлогг (The equilibrium between titanium metal, $TiCl_2$, and $TiCl_3$ in NaCl-KCl melts. Kreye Warren C., Kellogg Herbert H.), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 8, 504—508 (англ.)

Изучено равновесие между $TiCl_2$, $TiCl_3$, и Ti в расплаве NaCl-KCl (1 : 1 мол.). Исследование проводилось при 700 и 780°, время испытания от 1 до 625 час. Разработан прибор, позволяющий работать в атмосфере аргона, обеспечивающий отбор проб. Ti металлический получен термич. разложением TiJ_4. Чистота $TiCl_4$ 99,99%. Равновесие между металлич. Ti и образующимися хлоридами устанавливалось после пропускания газообразного $TiCl_4$ в смесь расплавленных солей NaCl + KCl и металлич. Ti. Установлено, что Ti при равновесии находится главным образом в 2-валентной форме $TiCl_2$; его содержание соответствует 87—91% от общей конц-ии растворенного в расплаве Ti; $TiCl_3$ — остальное кол-во, за исключением незначительной конц-ии Ti^{4+} в виде TiO_2 (< 1%). Ti^{4+}, получающийся в результате окисления титана (несмотря на все предосторожности), практически в равновесии не участвует. Кажущаяся «константа» K_s (активности заменены на мол. конц-ии) является функцией общей конц-ии Ti в расплаве. Р-ция равновесия экзотермическая. Н. Домбровская

27890. Гетерогенные реакции окисления и восстановления при высоких давлениях и температурах. Эйгстер (Heterogeneous reactions involving oxidation and reduction at high pressures and temperatures. Eugster H. P.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1760—1761 (англ.)

Предложена методика исследования окислительно-

восстановительных гетерог. р-ций твердое тело — газ в присутствии воды путем проведения их в запаянной Pt-пробирке (длина 20, внешний диам. 3, толщина стенки 0,25 *мм*), помещаемой в запаянную Au-пробирку. Пространство между пробирками заполняется кислородной буферной смесью (окислы железа + + файялит Fe_2SiO_4) и H_2O; нагревание пробирок ведут извне. H_2, образующийся при диссоциации H_2O, проникает через Pt. Приведена диаграмма парц. давления O_2 (порядка 10^{-26}—10^{-16} *атм*) в координатах $P_{O_2} - T$ для ряда силикатов, с выделением области существования железистого биотита $KFe_3^{2+}AlSi_3O_{10}(OH)_2$ при общем давл. 2000 *ат* и т-рах 500—850°.

Г. Леви

27891. **Идентификация кубических окислов, присутствующих в пленках на железе. Дейвис, Эванс** (The identity of the cubic oxide present in films on iron. Davies D. Eurof, Evans U. R.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4373—4375 (англ.)

Рентгенографически и электронографически изучен состав пленок, образующихся на Fe при окислении. Установлена различимость порошкограмм Fe_3O_4 (I) и γ-Fe_2O_3 (II); при нагревании I до 400° содержание Fe уменьшается и, когда переход I → II осуществлен на ~ 80%, появляются линии, соответствующие 3,72; 3,40; 2,77; 2,64; 2,32; 2,24 A, что подтверждает литературные данные. Fe нагревалось в токе H_2 (для уничтожения первоначальной пленки), затем в O_2, после чего образовавшиеся пленки снимались с металла. При 175 и 225° пленки содержали только α-Fe_2O_3 (III), при 300°, кроме того, куб. окисел. После 2 час. нагревания при 250° найден только III, после 10 час., кроме того, куб. окисел. Исследование производилось и при комнатной т-ре, причем образцы предварительно нагревались в вакууме при 360° в течение 1 часа; при этом происходит перекристаллизация без изменения хим. состава. Пленка в последнем случае содержала II. Окисление I на воздухе дало III. Ни в одном из опытов не было найдено линий Fe. Результаты подтверждены гравиметрич., электронометрич. и хим. изучением пленок.

П. Зоркий

27892. **Исследование ферритной области на диаграмме состояния Fe — Co — O. Смилтенс** (Investigation of the ferrite region of the phase diagram Fe — Co — O. Smiltens J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 18, 4881—4884 (англ.)

Изучена возможность получения монокристаллов ферромагнетиков из феррита с замещением железа кобальтом, что приводит к смещению изотропической точки в область более высоких т-р. Смесь окислов Co и Fe получалась медленным разложением совместно осажденной смеси гидроокисей при 105—140°. Исследование велось с пропусканием при постоянной т-ре смеси CO и CO_2 со скоростью 1 *л/мин* в течение 48 час. с последующей закалкой равновесия. Закаленные образцы анализировались на содержание O и Co хим. методами; фазовый рентгеновский анализ проводился на дифрактометре. Кобальто-магнетитовая фаза при 1200° в равновесии со смесью 98,13 об.% CO_2 и 1,87 об.% CO устойчива от $x = 0$ до $x = 55{,}8$, где x — число атомов Co, замещающих атомы Fe в соединении Co $Fe_{300-x}O_{400}$. В чистом кислороде интервал стабильности простирается от $x = 0$ до $x > 120$. При 1400° в смеси 98,93% CO_2 и 1,07% O_2 интервал стабильности простирается от $x = 0$ до $x = 94{,}5$; в чистом кислороде верхняя граница стабильности лежит при $x = 113{,}5$ (нижняя граница не определена). Co не замещает Fe в гематитовой области при 1200°. При исходном $x = 100$ (1626°, в кислороде) возникает фаза с атомной долей O, равной 0,5611, значительно меньшей, чем требуется для образования соединения $CoFe_2O_4$ (0,5712). Это обстоятельство, а также исследование линий солидуса указывает на необходимость давления кислорода > 1 *атм* для выращивания монокристаллов $CoFe_2O_4$.

А. Грановская

27893. **Исследование условий образования литиевых алюмосиликатов. Молдваи** (Litiumalumíniumszilikátok képződési viszonyainak vizsgálata. Moldvai Rezsőné), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 10, 275—283 (венг.; рез. нем.)

Методом рентгеновского и термогравиметрич. анализа исследована система $Li_2O — Al_2O_3 — SiO_2$. На керамич. образцах изучены р-ции, протекающие в твердом состоянии. Структурные изменения кристаллич. решетки имеют непрерывный характер. Рентгеноаморфного состояния ни в одном случае не наблюдалось. Образование новых кристаллич. структур начинается при 600—700°. При нагревании вначале образуется структура α-эвкриптита и β-сподумена, в зависимости от состава. Структура β-эвкриптита появляется при т-ре > 900°. Кристаллич. структура керамич. образца образуется в основном до 1100°, но и при дальнейшем нагревании наблюдаются структурные изменения, особенно в отношении полиморфных форм SiO_2.

27894. **Исследование составов фаз в богатых железом никель-цинковых феррошпинелях. Джефферсон, Уэструм** (An investigation of the phase compositions of an iron-rich nickel-zinc ferrospinel. Jefferson C. F., Westrum Edgar F., Jr), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 10, 1430—1432 (англ.)

Исследованы хим., микроскопич., магнитным и рентгенографич. методом составы фаз в системе Ni_x-$Zn_{1-x}Fe_2O_4 — Fe_2O_3$, находящихся в равновесии с воздухом при атмосферном давлении. Образцы приготовлялись размолом в шаровой мельнице в течение 6 час. х. ч. окислов (в ацетоне) и последующей сушкой на воздухе при 100°. Сухая смесь прессовалась в тороиды и отжигалась на воздухе при т-рах от 1000° (5 дней) до 1400° (3 часа). Образцы для хим. анализа при т-рах отжига < 1000° предварительно спекались при 1150° (4 часа), затем размалывались и отжигались при желаемой т-ре в течение 24 час. Все образцы закаливались в воде, чтобы избежать сдвига равновесия в процессе охлаждения. Проводился анализ образцов на содержание Fe^{2+} и определялась т-ра Кюри (как т-ра, при которой проницаемость начинает спадать до 1). Состав шпинель-фазы можно представить в виде ф-лы $a\mathrm{Ni}_x \mathrm{Zn}_{1-x} \mathrm{Fe_2O_4} \cdot b\mathrm{Fe_3O_4} \cdot c\mathrm{Fe_2O_3}$. Величина b/a — растворимость магнетита в никель-цинковой феррошпинели — определена в интервале 700—1300°. Шпинель содержит также некоторое кол-во гематита Fe_2O_3, присутствующего, по-видимому, в γ-модификации. Обнаружено, что величина $b/(b + c)$ на границе раздела между фазовыми полями шпинели и смеси шпинель-гематит не зависит от величины a.

Д. Белащенко

27895. **Изоморфизм у тетрагалогенидов элементов IV группы. Сообщение II. О равновесии затвердевания в системе $CCl_4 — CBr_4$. Сообщение III. Равновесие затвердевания двойных систем, образованных $PbCl_4$ с CCl_4, $SiCl_4$, $TiCl_4$ и $SnCl_4$, и систематика затвердевающих систем из тетрахлоридов. Закман** (Isomorphiebeziehungen zwischen Tetrahalogeniden der IV. Gruppe. II. Mitteilung: Über die Erstarrungsgleichgewichte im System $CCl_4 — CBr_4$. III. Mitteilung [1]: Die binären Erstarrungsgleichgewichte von $PbCl_4$ mit CCl_4, $SiCl_4$, $TiCl_4$, $SnCl_4$ und über einen Ordnungsversuch der Erstarrungssysteme von Tetrachloriden [2]. Sackmann Horst), Z. phys. Chem. (DDR), 1955, 204, 299—309; 1957, 207, № 3/4, 242—249 (нем.)

II. Методами термич. и микроскопич. анализов исследовано равновесие затвердевания в системе CCl_4 — CBr_4 в области, богатой CCl_4. При содержании CBr_4

Из резюме авторов

до 20 мол.% образуются твердые р-ры. Опровергается ранее полученная (Sohier J. P., Bull. Soc. chim. belges, 1931, 40, 403) диаграмма состояния этой системы. Полученные результаты обсуждены с точки зрения размеров частиц и строения решетки. Резюме авторов

III. Исследованы диаграммы плавкости двойных систем, образуемых $PbCl_4$ (I) с CCl_4, $SiCl_4$, $TiCl_4$ и $SnCl_4$. Методика получения в-в, работы с ними и термич. анализа изложены ранее (сообщение I, РЖХим, 1957, 3741). Вновь определена т-ра плавления **I**, равная —6°, что выше ранее известных значений. Диаграммы плавкости изучались только в областях конц-ий I < 80%. Возможным источником ошибок является невозможность полностью устранить разложение **I**. Диаграмма плавкости систем I с CCl_4 и с $SiCl_4$ эвтектич. типа. В системах I с $TiCl_4$ и с $SnCl_4$, где определены только линии ликвидуса, образуются непрерывные ряды твердых р-ров. Линия ликвидуса системы I с $TiCl_4$ имеет форму кривой с минимумом, соответствующим конц-ии I 30—40 мол.% и т-ре около —30°. Обсуждена наблюдаемая зависимость типа диаграмм состояния двойных систем, образуемых тетрагалогенидами элементов IV группы, от разницы расстояний между центральным атомом и галогеном $\Delta(Z-X)$ у молекул компонентов системы. И. Левитин

27896. **Взаимодействие четыреххлористого титана с хлоридами тантала, ниобия и алюминия. Морозов И. С., Топтыгин Д. Я.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 8, 1915—1921

Методами растворимости и термич. анализа показано, что двойные системы $TiCl_4-AlCl_3$, $TiCl_4-TaCl_5$ и $TiCl_4-NbCl_5$ являются системами с простой эвтектикой; хим. соединения не образуются. Растворимость в $TiCl_4$ для $TaCl_5$ при 18—110° в пределах 0,40—10,7 вес.%; для $NbCl_5$ при 18—106° в пределах 0,45—12,2 вес.%, т. е. того же порядка, что и $TaCl_5$. Растворимость $AlCl_3$ в $TiCl_4$ при 18 и 80° соответственно 0,26 и 3,8%. Эвтектика в системе $TiCl_4-NbCl_5$ содержит < 0,4 вес.% $NbCl_5$ и плавится при —24°, в системе $TiCl_4-AlCl_3$ < 0,26 вес.% $AlCl_3$ и плавится при —24°. При изучении системы $TiCl_4-NbCl_5$ следует очищать $NbCl_5$ от хлорокиси $NbOCl_3$, растворимость которой в $TiCl_4$ при низких т-рах не превышает сотых долей процента и лишь при 280—300° доходит до 1,5—2 вес.%. $AlCl_3$ в р-ре в $TiCl_4$ химически взаимодействует с NaCl с образованием соединения, нелетучего при низких т-рах, что использовано для отделения основной массы $TiCl_4$ от $AlCl_3$ при анализе смесей. Методом термич. анализа изучены системы $TiCl_4$—$TaCl_5$—$NbCl_5$, $TiCl_4$—$NbCl_5$—$AlCl_3$ и $TiCl_4$—$TiCl_5$—$AlCl_3$. В присутствии $AlCl_3$ при т-ре ниже т-ры кип. $TiCl_4$ наблюдается неограниченная растворимость $TaCl_5$ и $NbCl_5$. И. Слоним

27897. **Исследование тройной системы хлористый натрий — углекислый натрий — фтористый натрий. Абрамов Г. А., Малиновский М. А.**, Тр. Ленингр. политехн. ин-та, 1957, № 188, 79—89

Методом термич. анализа исследована тройная сисистема NaCl (I) — Na_2CO_3 (II) — NaF (III) — и образующие ее двойные системы I — II, I — III, II — III. Построена диаграмма состояния системы I — II — III, нанесены изотермы ликвидуса. Двойные системы I — II, I — III и II — III — с простой эвтектикой (состав в мол.%): 56,7 I, 638°; 34,0 III, 68,1°; 39,0 III, 692° соответственно. Тройная система I — II — III — с простой эвтектикой (40,7 I, 37,6 II, 21,7 III, 581°). Л. Витинг

27898. **Исследование диаграммы равновесия тройной смеси NaOH-NaBr-NaJ вблизи эвтектической точки. Окада, Иосидзава, Ватанабэ, Фукагава** (Osada Shinzo, Yoshizawa Shiro, Watanabe Nobuatu, Fukagawa Kunio), Коге кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 4, 377—379 (японск.)

Построена равновесная диаграмма системы NaOH — — NaBr — NaJ вблизи эвтектич. точки и исследовано мол. соединение, образующееся вблизи эвтектич. точки. Ли Мен-юн

27899. **Исследование диаграммы состояния четверной системы криолит — фтористый алюминий — фтористый кальций — глинозем. Абрамов Г. А., Костюков А. А., Кулаков Л. Б.**, Тр. Ленингр. политехн. ин-та, 1957, № 188, 45—47

Методами термич. анализа и оптическим исследовано сечение $5NaF \cdot 3AlF_3$ (I) — CaF_2 (II) — Al_2O_3 (III) четверной системы Na_3AlF_6 (IV) — AlF_3 (V) — II — III, построена диаграмма состояния системы I—II—III, в которой поверхность ликвидуса образована 3 полями первичной кристаллизации IV, II и III; поле последнего занимает бо́льшую часть концентрационного треугольника. Добавление II к сплавам системы III—IV—V, лежащим в области первичной кристаллизации IV, приводит к снижению т-ры плавления смеси, если мол. отношение NaF : V > 2,2—2,0; снижение тем значительнее, чем больше это отношение и содержание III в сплаве. Сечение I—II—III делит тетраэдр четверной системы II—III—IV—V на два объема. Сплавы, лежащие в объеме криолитового угла тетраэдра, ограниченного плоскостью I—II—III, окончательно затвердевают в четверной перитектич. точке (685°). Сплавы, лежащие в объеме, ограниченном плоскостью I—II—III и вершиной V, окончательно затвердевают в четверной эвтектич. точке (665°). Л. Витинг

27900. **Плотность расплавленных солей изоконцентрационного разреза [10% (вес.) $MgCl_2$] системы $MgCl_2$ — $CaCl_2$ — KCl — NaCl. Стрелец Х. Л., Десятников О. Г.**, Тр. Всес. алюмин.-магн. ин-та, 1957, № 39, 401—412

См. РЖХим, 1956, 50188

27901. **Взаимная система из ацетатов и нитратов лития и калия. Диогенов Г. Г., Нурминский Н. Н., Гимельштейн В. Г.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 7, 1596—1600

Взаимная система Li, K‖CH_3COO, NO_3 исследовалась визуально-политермич. методом. Впервые изучена двойная система $LiNO_3$ — CH_3COOLi с простой эвтектикой при 176° и 51% CH_3COOLi (составы даются в мол.%). При 265° CH_3COOLi претерпевает полиморфное превращение. Полученные авторами данные о системе KNO_3 — CH_3COOK несколько отличаются от опубликованных ранее (РЖХим, 1957, 73904): для соединения $CH_3COOK \cdot KNO_3$ определена, т. пл. 229°, эвтектики соответствуют 61% KNO_3, 212°, и 61% CH_3COOK, 220°. Для CH_3COOK найдено полиморфное превращение при 292°. В процессе изучения взаимной системы выполнено 2 диагональных сечения и 17 внутренних разрезов. Проекция ликвидуса системы на квадрат состава характеризуется наличием семи полей кристаллизации, сходящихся в пяти нонвариантных точках, из которых одна эвтектич. и 4 переходные. Вопреки отрицательному тепловому эффекту обратимой р-ции $CH_3COOK + LiNO_3 \rightleftarrows CH_3COOLi + KNO_3$ (—1,26 *ккал/г-экв*), изученная система характеризуется резким сдвигом равновесия в сторону пары солей KNO_3 — CH_3COOLi. Ю. Заверняев

27902. **Экспериментальное исследование теплопроводности водных растворов электролитов. Осьминин Ю. П.**, Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 2, 117—125

Для исследования теплопроводности (λ) водн. р-ров электролитов применен метод ртутной нагретой нити (Варгафтик Н. Б. и др., Изв. ВТИ, 1952, № 9). Получены эксперим. данные о λ р-ров NaCl, KCl, $BaCl_2$,

$ZnSO_4$, Na_2SO_4, H_2SO_4, HNO_3, HCl и KOH при 30° в широком диапазоне конц-ий. С ростом конц-ии электролита в р-ре λ, как правило, уменьшается. Наибольшие изменения λ обнаружены в случае р-ров H_2SO_4 и HNO_3. Для последних была изучена температурная зависимость λ в интервале 10—90°. С ростом т-ры возрастает λ р-ров сравнительно небольшой конц-ии. С увеличением конц-ии р-ров зависимость λ от т-ры становится более слабой. Для конц. H_2SO_4 увеличение λ в изученном интервале т-р составляет всего ~ 10%, для λ конц. HNO_3 установлен отрицательный температурный коэф. Полученные значения λ сопоставлены с вычисленными по ф-лам Предводителева (Ж. физ. химии, 1948, 22) и Риделя (Riedel L., Chem.-Ingr-Techn., 1951, 23, № 3). Расчет λ водн. р-ров электролитов с достаточным приближением может быть произведен по ф-ле Предводителева, тогда как ф-ла Риделя в некоторых случаях дает значительные расхождения с опытом. Ю. Заверяев

27903. **Растворимость соли $Na_4UO_8 \cdot 9H_2O$ в воде и растворах различных электролитов. Ратнер А. П., Гуревич А. М., Положенская Л. П.,** Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 10, 2316—2322

Разработаны оптимальные условия получения $Na_4UO_8 \cdot 9H_2O$ (с выходом 95%) согласно ур-нию: $UO_2(NO_3)_2 + 6NaOH + 3H_2O_2 \rightarrow Na_4UO_8 + 2NaNO_3 + 6H_2O$, и методика перекристаллизации Na_4UO_8 из водн. р-ра (с выходом 98%). Растворимость $Na_4UO_8 \cdot 9H_2O$ в воде, р-рах NaOH и HNO_3 исследована при 25°. Растворимость падает с увеличением конц-ии NaOH и резко возрастает с увеличением конц-ии HNO_3 в р-рителе. Для р-ции растворения $Na_4UO_8 + 2HNO_3 \rightarrow Na_2UO_6 + 2NaNO_3 + H_2O_2$ вычислены величины растворимости негидролизованной соли. Na_2CO_3, $NaNO_3$, $NaC_2H_3O_2$ подавляют растворимость соли $Na_4UO_8 \cdot 9H_2O$; $NaHCO_3$ резко увеличивает растворимость. Зависимость растворимости соли в воде, 1 и 0,5 н. р-рах NaOH и HNO_3 от т-ры исследована в интервале 0°—80°; с ростом т-ры растворимость резко увеличивается вследствие разложения соли. С. Бык

27904. **Растворимость фосфата лантана в водных растворах фосфорной кислоты при 80°. Василенко Н. А., Чепелевецкий М. Л.,** Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 10, 2486—2489

Растворимость $LaPO_4 \cdot nH_2O$ (I) в водн. р-рах фосфорной к-ты исследована при 80° в интервале конц-ий P_2O_5 11,0—42%. Описана методика получения I из двойной соли $2La(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$, содержащей до 6% Се. Уточнены методики определения P_2O_5 и La_2O_3 в жидкой и твердой фазах. Описана методика проведения опытов. Растворимость I в фосфорной к-те значительно меньше, чем у $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ и $FePO_4 \cdot 2H_2O$. С. Бык

27905. **Исследование растворимости в системе As_2O_3—HF—H_2O. Тананаев И. В., Савченко Г. С.,** Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 10, 2449—2454

Растворимость в системе As_2O_3(I) — HF(II) — H_2O исследована при 0° и 25°. Описаны методики проведения опытов и аналитич. методики определения мышьяка и II в равновесных фазах. Построены изотермы растворимости и кривые составов р-ров и донных фаз при разных содержаниях II. Растворимость I при 25° возрастает с увеличением конц-ии II и достигает максим. значения 72,8 вес.% I при 24,75% II, затем резко падает, после чего снова заметно увеличивается. Результаты анализа донных фаз и их отношение к воде подтверждают сосуществование в системе двух различных твердых фаз: I и AsOF. При 0° точка превращения I в AsOF расположена в интервале конц-ий II от 22,5 до 25%. С. Бык

27906. **Фазовое изучение системы $Pb(NO_3)_2$ — KNO_2 — H_2O. Вартак, Кабади** (Phase study in the system $Pb(NO_3)_2$—KNO_2—H_2O. Vartak D. G., Kabadi M. B.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 8, 606—610 (англ.)

Анализом донных фаз, выделенных при испарении (при комнатной т-ре) из водн. р-ров смесей $KNO_2 + Pb(NO_3)_2$ с различным соотношением компонентов обнаружены кристаллы состава $4KNO_2 \cdot Pb(NO_3)_2$; $2KNO_2 \cdot Pb(NO_3)_2$; $KNO_2 \cdot Pb(NO_3)_2$. Полученные данные согласуются с результатами изучения электропроводности и термометрич. титрования. См. также РЖХим, 1956, 28773. В. Зломанов

27907. **О щелочных арсенатах. I. Исследование системы As_2O_5—Na_2O—H_2O при 25°. Герен. II. Исследование системы K_2O—As_2O_5—H_2O при 20° Дюк, Може, Герен** (Sur les arséniates alcalins. I. Étude du système As_2O_5 — ONa_2 — OH_2 à 25°. Guérin Henri. II. Étude du systéme K_2O — As_2O_5 — H_2O à 20°. Duc-Maugé Cyrille, Guérin Henri), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 3, 323—329; № 8-9, 995—997 (франц.)

I. В дополнение прежних исследований (РЖХим, 1956, 53911; 1957, 15019, 71340), недостаточно подробных в сильнокислой и сильнощел. областях диаграммы, авторы, произведя более 150 опытов, построили диаграмму растворимости системы при 25°, включающую 9 ветвей растворимости со следующими твердыми фазами: 1) $Na_2O \cdot 3As_2O_5 \cdot 6H_2O$; 2) $Na_2O \cdot 2As_2O_5 \cdot 5H_2O$; 3) $Na_2O \cdot As_2O_5 \cdot 4H_2O$; 4) $2Na_2O \cdot As_2O_5 \cdot 15H_2O$; 5) $3Na_2O \cdot As_2O_5 \cdot 24H_2O$; 6) $3Na_2O \cdot As_2O_5 \cdot 16H_2O$; 7) $3Na_2O \cdot As_2O_5 \cdot 8H_2O$; 8) $3Na_2O \cdot As_2O_5 \cdot 6H_2O$; 9) $NaOH \cdot H_2O$; из них 1, 6, 7 и 8 установлены впервые. Авторы сопоставляют арсенаты с фосфатами и ванадатами, а также с гидроксиапатитом.

II. Продолжая свои прежние исследования тройной системы K_2O—As_2O_5—H_2O при 20° (см. ссылки выше), авторы дополнили данные и уточнили природу стабильных фаз и концентрационные области их существования. Применив метод «остатков» и внесение затравок изоморфных солей соответствующих фосфатов калия, авторы установили образование следующих фаз при 20°: 1) $K_2O \cdot 5H_2O$; 2) $5K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 18H_2O$; 3) $3K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 14H_2O$; 4) $2K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 3H_2O$; 5) $K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$; 6) $K_2O \cdot 2As_2O_5 \cdot 5H_2O$; 7) $K_2O \cdot 3As_2O_5 \cdot 4H_2O$; 8) $As_2O_5 \cdot 4H_2O$. Кроме того, показано существование нестабильных фаз: $K_2O \cdot As_2O_5$; $K_2O \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$; $3As_2O_5 \cdot 5H_2O$; $2K_2O \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$ и $2K_2O \cdot As_2O_5$. Ранее опубликованные данные (Paul R. C. и др., J. Ind. Chem. Soc., 1952, 29, № 12, 937) о наличии смешанных кристаллов между $K_2O \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$ и $As_2O_5 \cdot 3H_2O$, по мнению авторов, неправильны. Н. Домбровская

27908. **Исследование тройных систем борная кислота — монокалий-(натрий)-борат — вода. Электрометрический анализ равновесных фаз. Влияние температуры. Карпени** (Contribution à l'étude du système ternaire acide borique — borate monopotassique (sodique) — eau. Analyses électrométriques des phases en équilibre. Influence de la température. Carpéni Georges), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1327—1335 (франц.)

Изучение тройной системы с «изогидричной точкой» H_3BO_3— KH_2BO_3 — H_2O показало, что при низких т-рах в равновесии с изогидричным р-ром существует соединение KB_5O_8, при 85—95° состав кристаллов которого отвечает соединению $K_2HB_5O_9$. В конц. водн. р-рах калиевых (или натриевых) боратов при всех т-рах имеют место равновесия между мономерным KH_2BO_3 и изогидричным соединением $K_2HB_5O_9$. Равновесие $K_2HB_5O_9 \rightleftarrows KH_2BO_3$ является функцией pH и разведения. В работе описывается методика потенциомет-

рич. измерений и измерений pH при разных т-рах. Изогидричные р-ры рассматриваются с точки зрения буферных р-ров. И. Рассонская

27909. Исследование процесса образования комплексных соединений между двухвалентной и одновалентной солями в растворе. Система $HgBr_2$ — KBr—H_2O. Агарвал (A study on the formation of complex compounds between bivalent and univalent salts in solution. System $HgBr_2$ — KBr — H_2O. Aggarwal R. C.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 291, № 1—4, 140—142 (англ.)

В системе $HgBr_2$ — KBr — H_2O измерены понижения т-ры замерзания (Δt), электропроводность (λ), pH и вязкость. Измерения Δt, λ (при 35°) и pH (при 21°) проводились по методике описанной ранее (РЖХим, 1958, 17040). Вязкость измерялась по Оствальду. Установлено существование в исследованной системе соединения $HgBr_2 \cdot 2KBr$. Высказано предположение о существовании нестабильного комплекса состава $KHgBr_3$. С. Бык

27910. Растворимость в четверной взаимной системе $UO_2(NO_3)_2 + H_2C_2O_4 \rightleftarrows UO_2C_2O_4 + H_2(NO_3)_2$ при 25°. Большаков К. А., Коровин С. С., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 8, 1940—1950

Исследована растворимость в тройных системах $H_2C_2O_4$—HNO_3—H_2O; $UO_2(NO_3)_2$—$UO_2C_2O_4$—H_2O и в четверной взаимной системе $UO_2(NO_3)_2 + H_2C_2O_4 \rightleftarrows UO_2C_2O_4 + H_2(NO_3)_2$ изотермич. методом при 25°. Для системы $H_2C_2O_4$—HNO_3—H_2O увеличение конц-ии безводн. HNO_3 уменьшает растворимость $H_2C_2O_4$ и при конц-ии HNO_3 > 67,5% двухводная $H_2C_2O_4$ обезвоживается; состав р-ра в переходной точке 67,46 вес.% HNO_3 и 6,98 вес.% $H_2C_2O_4$. У системы $UO_2C_2O_4$ — $UO_2(NO_3)_2$ — H_2O изотерма совместной растворимости состоит из ветвей кристаллизации $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $UO_2C_2O_4 \cdot 3H_2O$. Состав р-ра в эвтонич. точке: $UO_2(NO_3)_2$ 55,50 вес.%; $UO_2C_2O_4$ 0,31 вес.%. Изучение четверной взаимной системы проведено методом разрезов в интервале конц-ий HNO_3 0—22 вес.% и частично до 70 вес.%. Р-ция протекает практически в сторону образования $UO_2C_2O_4 \cdot 3H_2O$; при конц-ии HNO_3 > 47 вес.% образуется $UO_2C_2O_4 \cdot H_2O$. В четверной системе найдены твердые фазы: $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; $UO_2C_2O_4 \cdot 3H_2O$, $UO_2C_2O_4 \cdot H_2O$ и $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. С. Бык

27911. Удельный вес тройных систем. Громаков С. Д., Бергер Л. М., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1956, 116, № 5, 127—131

С целью эксперим. проверки интерполяционного ур-ния, предложенного одним из авторов (РЖХим, 1957, 57005) для расчета свойств тройных систем по опытным данным для двойных, проведены определения уд. веса систем ацетон (I) — метанол (II) — этанол (III), I—III — вода (IV), I—II—IV и II—III—IV при 0°. Полученные данные сопоставлены с расчетными. Как правило, расхождения между ними не превышают 0,1%. Наибольшее расхождение (~ 1%) наблюдается в системе I—II—III. Ю. Заверняев

27912. Поверхностное натяжение тройных систем. Громаков С. Д., Бергер Л. М., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1956, 116, № 5, 132—136

Изучено поверхностное натяжение в тройных системах, состоящих из ацетона, воды, метанола и этанола. Показана пригодность интерполяционной ф-лы С. Д. Громакова (РЖХим, 1957, 57005) для расчета свойств тройных систем по опытным данным для двойных систем. Резюме авторов

27913. Законы растворимости в бинарных жидких системах и структура таких растворов. Миличевич (The laws of solubility in binary liquid systems and the structure of such solutions. Miličević B. T.), Bull. scient. Conseil acad. RPFY, 1957, 3, № 3, 75—76 (англ.)

Выведены ур-ния растворимости твердых в-в в смесях двух жидкостей. Изучена растворимость 1,1,1-трихлор-2,2-*бис*-(*n*-хлорфенил)-этана и γ-1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана в двойных смесях. Точность ~ 1%. Э. Чудинов

27914. Система 2,4,6-тринитротолуол — 2,4-динитротолуол. Беркардт (The system 2,4,6-trinitrotoluene — 2,4-dinitrotoluene. Burkardt Lohr A.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 10, 1447—1448 (англ.)

Определена диаграмма плавкости данной системы во всем диапазоне конц-ий. Методика и аппаратура описаны ранее (РЖХим, 1957, 51689). Найдена эвтектика при 58,1 мол.% 2,4-динитротолуола, т. пл. 46,3°. Образования комплексов не обнаружено. В. Урбах

27915. Система 1,3,5-тринитробенозол-2,4-динитротолуол. Беркардт (The system 1,3,5-trinitribenzene — 2,4-dinitrotoluene. Burkardt Lohr A.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 10, 1445 (англ.)

Определена диаграмма плавкости указанной системы. Методика и аппаратура описаны ранее (РЖХим, 1957, 51689). Система образует эвтектику при 34 мол.% 1,3,5-тринитробензола, т. пл. 51,3°. Чистые компоненты плавятся при 70,2° (2,4-динитротолуол) и 123,6° (1,3,5-тринитробензол). В. Урбах

27916. Жидкий аммиак — селективный растворитель для углеводородов. Сравнение с другими растворителями. Исида (Solvent selectivity of liquid ammonia for pure hydrocarbons tie — line data and comparison of selectivity with other solvents. Ishida Kiyoharu), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 6, 612—618 (англ.)

Изучены равновесия в системах *н*-гексан — бензол (I) — жидкий аммиак (II), циклогексан — I—II при 20 и 0° и этилбензол — стирол — II при 0° и —15,5°. Предложен графич. метод определения селективности действия различных р-рителей. Показано, что II как селективный р-ритель при разделении насыщ. C_6—C_7 углеводородов и олефиновых или ароматич. соединений сравним с диэтиленгликолем и превосходит жидкий SO_2. См. также РЖХим, 1956, 71159; 1957, 57040. Л. Резницкий

27917. К изучению моноалкильных эфиров полиэтиленгликолей. II. Критические температуры смешения в системах, образованных моноалкильными эфирами полиэтиленгликолей и водой; влияние третьего компонента. Шаховской (Contribution à l'étude des éthers monoalcoylés des (poly)éthylène glycols. II. Températures critiques de démixtion des systèmes éther monoalcoylé de (poly)éthylène glycol — eau et influence d'un troisième constituant. Chakhovskoy N.), Bull. Soc. chim. belges, 1956, 65, № 5-6, 474—493 (франц.; рез. англ.)

Определены крит. т-ры смешения (КТС) в следующих бинарных системах (в скобках крит. т-ра и весовая конц-ия эфира): $C_4H_9O \cdot C_2H_4OH$ — H_2O (нижняя: 44,5°, 27%; верхняя: 135,5°, 26,7%); $C_5H_{11}O(C_2H_4O)_2$ — H_2O (36°, 10%); $C_6H_{13}O(C_2H_4O)_2H$—H_2O (ниже 0°, 6,6%); $C_6H_{13}O(C_2H_4O)_3H$—H_2O (39,6°, 10%); $C_6H_{13}O$-$(C_2H_4O)_4H$—H_2O (60°, 15%); $C_8H_{17}O(C_2H_4O)_3H$—H_2O (8°, 4%); $C_8H_{17}O(C_2H_4O)_4H$ — H_2O (35,5°, 5%); $C_8H_{17}O$-$(C_2H_4O)_5H$ — H_2O (5,5°, 7,5%). Для систем $C_{12}H_{25}O$-$(C_2H_4O)_4H$ — H_2O и $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_5H$ — H_2O нельзя было получить точных данных вследствие большой вязкости. Исследовано влияние добавок 3-го компонента на КТС; из пяти добавляющихся в-в: $C_6H_{13}O$-$(C_2H_4O)_3H$, *n*-$ClC_6H_4SO_3Na$, $C_4H_9OSO_3Na$, $C_8H_{17}OSO_3Na$ и $C_{12}H_{35}OSO_3Na$, последние два, добавляемые в малых кол-вах, особенно сильно повышают КТС. Синтез в-в см. часть I, РЖХим, 1957, 15240. С. Рубинчик

27918. **Взаимная растворимость в тройной системе пиридин — вода — бензол.** **Рахимов Х. Р., Фаткулина Л. Г., Юхновская В. А.**, Тр. Среднеаз. политехн. ин-та, 1957, вып. 4, 326—330

Взаимная растворимость в тройной системе пиридин (I) — вода (II) — бензол (III) изучена политермич. методом Алексеева (Wied. annal, 1886, **28**, 305) в интервале 20—70°. Составы сопряженных р-ров определены при 20°. Установлена солютропность системы. Состав крит. точки растворимости определялся по Алексееву и методом Трейбела (Treybal и др., Industr. and Engng Chem., 1946, **38**, 817), давшими хорошо согласующиеся результаты (вес.%): I 53, II 14,2 и III 32,8. С. Бык

27919. **Изучение фазового равновесия в системе н-гептан — вода под давлением водорода.** **Ито** (Ito Kentaro), Кагаку кэнкюдзе хококу, Repts Scient. Res. Inst., 1957, **33**, № 1, 34—40 (японск.)

Изучение проводилось методом кривых нагревания. Построена диаграмма равновесия при нач. давл. H_2 40 *кГ/см*². Крит. т-ра взаимной растворимости 256—261°. Крит. т-ра для *н*-гептана, 267°, увеличивается до 360° с ростом давления H_2 и понижается при добавлении воды. Ли Мен-юн

27920. **Растворимость тиомочевины в некоторых смесях электронодонорных растворителей.** **Анджеляску, Корня** (Solubilitatea tioureei în cîteva amestecuri de solvenţi donatori de electroni. Angelescu E., Cornea F.), An. Univ. «C. J. Parhon». Ser. ştiinţ. natur., 1957, № 15, 87—91 (рум.; рез. русск., франц.)

Изучена растворимость тиомочевины (I) в смесях вода (II)-пиридин (III), II-диоксан (IV) и III-IV. Смеси II-III и II-IV характеризуются положительными отклонениями от аддитивности, смесь III-IV — отрицательным отклонением. Высказано предположение, что смеси II-III и II-IV благоприятствуют таутомерному превращению I в тиоловую форму. Из резюме авторов

27921. **Способ определения отношения CH_3/Si в бинарной смеси метилхлорсиланов.** **Хирата, Такигути, Накайдо** (Hirata Fumio, Takiguchi Toshio, Nakaido Yasuaki), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 1, 81—84 (японск.)

Выяснив зависимость между $CH_3:Si$ и кол-вом Cl, получили возможность по содержанию Cl точно определить величину $CH_3:Si$. Исследовались диметилдихлорсилан и метилтрихлорсилан с известным значением $CH_3:Si$. Ли Мен-юн

27922. **Исследование смесей производных фурана физико-химическими методами.** **Надь** (Prüfung von Gemischen aus Furanderivaten durch physikalisch-chemische Methoden. Nagy S. B.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, **12**, № 1, 15—29 (нем.; рез. русск., англ.)

Исследован метод физ.-хим. анализа двойных и тройных смесей, содержащих фурфурол (I), тетрагидрофуриловый спирт (II), фуриловый спирт (III), метилфуран (IV) и H_2O (V). Для анализа двойных смесей применены кривые показателя преломления *n* и уд. веса *d*. Приведены треугольные диаграммы для смесей I—II—III, I—III—IV и I—III—V с нанесением изолиний *n*; для определения состава смеси необходимо проведение хим. анализа на один из компонентов. Приведен также метод треугольных диаграмм, основанный на определении *n* и точки помутнения. Для смеси III—IV—V дан треугольник составов с нанесением изолиний *n* и *d* и выделением области расслоения. Метод предназначен для целей быстрого производственного контроля. Из резюме авторов

27923. **Волюметрическое исследование двойных жидких систем. (Этиловый спирт — анилин, этиловый спирт — хлороформ и хлороформ — анилин).** **Белоцкий Д. П.**, Уч. зап. Черновицк. ун-т, 1956, **21**, 11—16

Исследованы по уд. весу системы этиловый спирт (I) — анилин (II), I — хлороформ (III) и III — II при 0° и 20°. На основании расчета атомных конц-ий и их отклонений от средневычисленных значений показано, что в системе I—II проявляется наибольшее хим. взаимодействие, в системе I—III — незначительное (в 5 раз меньшее, чем в системе I—II); в системе III—II — отсутствует. Резюме автора

27924. **Изотермы 30 и 0° тройной системы вода — мочевина — едкий калий.** **Коэн-Ада** (Isothermes 30 et 0 degré du ternaire eau-urée-potasse. Cohen-Adad Roger), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 4, 544—545 (франц.)

Определены изотермы системы $CO(NH_2)_2$ (I) — KOH (II) — H_2O при 0° и 30°. Нонвариантные точки при 0°: 9,2% I; 45,2% II; тв. фазы I и $KOH \cdot 2H_2O$; при 30°: 24,1% I; 49,2% II; тв. фазы $KOH \cdot H_2O$ и $KOH \cdot 2H_2O$. Точка совместной кристаллизации I и II отсутствует. Растворимость в воде: I 0°: 40,0%; 30°: 57,2%; $KOH \cdot 2H_2O$ 0°: 49%, 30°: 56,3% (везде вес.%). Не обнаружено никаких признаков соединения между I и II. Б. Анваер

27925. **Экстракция органическими жидкостями сульфатов железа, кобальта и никеля.** **Шлей, Джинкоплис** (Extraction of iron, cobalt, and nickel sulfates by organic liquids. Schlea Carl S., Geankoplis Christie J.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 6, 1056—1057 (англ.)

Выполнено эксперим. исследование коэф. распределения $Fe_2(SO_4)_3$, $CoSO_4$ и $NiSO_4$ между водой и 22 различными органич. жидкостями при 25°, а также для сложных систем сульфат — серная к-та — вода — *н*-бутиловый спирт при 25°. Ю. Петровский

27926 Д. **Термодинамическое исследование газообразного селена и бинарной системы сера — селен.** **Лапина Л. М.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Научн. ин-т по удобр. и инсектофунгицидам им. Я. В. Самойлова, М., 1957

См. также: Фазовые переходы 27680, 27681, 27685, 27732, 27734, 27748, 27765, 27766, 27768, 27796, 28143. Термохимия 28063, 28099, 28115. Термодинамика: кристаллов 27671, 27719, 27773, 27775, 28088; жидкостей, газов и р-ров 27627, 27794, 27808, 27810, 28022, 28027, 28040. Ур-ния состояния 27784. Равновесия 27622, 27624, 27664, 27979, 28029, 28030, 28038, 28075, 28173, 28182, 28187, 28189, 28207, 28211, 28213, 28216, 28217. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 27675, 27677—27679, 27711, 27723, 27801, 28060, 28061, 29488; неорганич. 27689, 27724, 27729, 27787—27789, 27792, 28048, 28169, 28185, 28221, 28229; органич. 28034, 28039, 28044, 28141, 28184. Приборы и методы 28572—28577. Др. вопр. 28037, 28041, 28139, 28140, 28230, 29019, 31214, 31267

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, А. С. Соколик, А. Б. Шехтер*

27927. **Вычисление кинетического частотного фактора.** **Аксуэрти, Бенсон** (Kinetic frequency factor calculations. Axworthy Arthur E., Jr, Benson Sidney W.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 4, 976—977 (англ.)

Указывается, что изменение энтропии в р-ции $A \rightarrow B + C$ связано с предэкспоненциальными множите-

лями прямой (A_d) и обратной (A_r) р-ций соотношением $\Delta S = R \ln (A_d/A_r] + R \Delta n$, в котором Δn обозначает изменение числа молей в р-ции. Е. Никитин

27928. **Анализ последовательных реакций. Отакэ, Дои** (Otake Tsutao, Doi Nobuo), Нихон кагаку дзасси, J. Chem Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 9, 1378—1383 (японск.)

27929. **Цепные реакции. Сунь Чэн-э,** Хуасюэ тунбао, 1956, 1, 1—5 (кит.)
Обзор. Библ. 13 назв.

27930. **Теоретическое рассмотрение кинетики реакций, лимитируемых диффузией. Уэйт** (Theoretical treatment of the kinetics of diffusion-limited reactions. Waite T. R.), Phys. Rev., 1957, **107**, № 2, 463—470 (англ.)
Для математич. исследования кинетики р-ций типа A + B → AB скорость которых лимитируется диффузией частиц A и B, использовано приближение, в котором предполагается, что состояние системы может быть полностью охарактеризовано заданием вероятности нахождения пар частиц A и B на определенном расстоянии. Составлено дифференциальное ур-ние для определения изменения во времени этой вероятности вследствие диффузии и протекающей р-ции. Явные решения ур-ния получены для случая полностью хаотич. начального распределения частиц. Параметры, входящие в ф-лу для скорости р-ции, выражены через коэф. диффузии и радиус захвата. Полученные результаты могут быть применены при исследовании роста коллоидов, затухания люминесценции, хим. р-ций в твердых телах и исчезновения дефектов в кристаллах после облучения. М. Кривоглаз

27931. **Заместители и их реакционные способности (окончание). Об аномалии констант заместителей. Цурута, Фуэно,** Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 3, 28—33 (японск.)
Обзор. Библ. 17 назв. Начало см. РЖХим, 1957, 50404.

27932. **Получение нестабильных веществ в ударных волнах. Хорниг** (The production of unstable species in shock waves. Hornig Donald F.), Ann. N. Y. Acad. Sci., 1957, **67**, № 9, 463—473. Discuss., 473—476 (англ.)
Обзор. Библ. 23 назв. Р. Васильев

27933. **Взаимодействие ионных пучков с твердыми поверхностями. Мур, О'Брайен, Линднер** (The interaction of ionic beams with solid surfaces. Moore Walter J., O'Briain Cormac D., Lindner Amelie), Ann. N. Y. Acad. Sci., 1957, **67**, № 9, 600—618 (англ.)
Изучалось распыление поверхности Ag при бомбардировке ионами H^+, H_2^+, D^+ с энергией 9250 *эв*. Определены значения коэф. распыления Θ (число атомов Ag, выбитых одним ионом) для гладкой (полированной) и матовой поверхностей Ag. Для ионов H^+ $\Theta_I = 0{,}025$; $\Theta_{II} = 0{,}032$; для H_2^+ $\Theta_I = 0{,}065$; для D^+ $\Theta_I = 0{,}072$. Индексы I и II относятся соответственно к гладкой и матовой поверхности. В исследованном интервале 0,5—4,0 μ Θ не зависит от толщины слоя Ag. Интенсивность распыления *I* зависит от угла α между направлением ионного пучка и направлением распыления по закону $I \approx \cos \alpha$. Авторы считают, что значения $\Theta \approx 1$, полученные другими исследователями, завышены вследствие взаимодействия поверхности в условиях их опытов не только с ионами, но и с радикалами, образующимися в газовом разряде. Приведено подробное описание установки и методики исследования. В. Скурат

27934. **Роль свободных радикалов в механизмах органических реакций. Уоллинг** (The role of free radicals in organic reaction mechanisms. Walling Cheves), Ann. N. Y. Acad. Sci., 1957, 67, № 9, 633—647 (англ.)
Обзор. Библ. 42 назв. Х. Б.

27935. **Роль свободных радикалов в биологических окислительных реакциях. Баррон** (The role of free radicals in biological oxidations. Barron E. S. Guzman), Ann. N. Y. Acad. Sci., 1957, 67, № 9, 648—660 (англ.)
Обзор. Библ. 35 назв. Р. Васильев

27936. **Последние достижения в области исследования нестабильных веществ. Маркус** (Some recent developments in the study of unstable species. Marcus R. A.), Ann. N. Y. Acad. Sci., 1957, 67, № 9, 661—669 (англ.)
Обзор. Библ. 54 назв. Р. Васильев

27937. **Скорость рекомбинации радикалов. III. Скорость рекомбинации этильных радикалов. Шепп, Кучке** (Rate of recombination of radicals. III. Rate of recombination of ethyl radicals. Shepp A., Kutschke K. O.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 5, 1020—1028 (англ.)
Теория вращающегося сектора применена к фотолизу диэтилкетона (часть I, РЖХим, 1956, 74390) с целью определения константы скорости рекомбинации (k_2) и диспропорционирования (k_3) этильных радикалов. В условиях, когда квантовый выход CO равен 1, для $10^{-13} \cdot (k_2 + k_3)$ при 50, 100 и 150° получены величины $1{,}7 \pm 1$; $2{,}3 \pm 0{,}5$ и $4{,}7 \pm 0{,}8$ *см³/моль сек.* Отношение $k_3 : k_2 = 0{,}12$. Температурная зависимость $(k_2 + k_3)$ подчиняется ур-нию Аррениуса и дает энергию активации процесса рекомбинации этильных радикалов 2 ± 1 *ккал/моль*. Найденные значения k_2 близки к данным для константы скорости рекомбинации радикалов CH_3 и CF_3. Расчет k_2 на основе теории переходного состояния согласуется с опытной величиной. Часть II см. РЖХим, 1956, 77573. В. Маркович

27938. **Свободные радикалы при горении. Сида** (Shida Shoji), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 2, 94—99 (японск.)
Обзор. Библ. 35 назв.

27939. **Реакции аммиака и гидразина с атомами водорода и кислорода в атомарных пламенах. Мур, Шулер, Силверман, Герман** (The reactions of ammonia and hydrazine with oxygen atoms and hydrogen atoms in atomic flames. Moore Gordon E., Shuler Kurt E., Silverman Shirleigh, Herman Robert), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 6, 813—815 (англ.)
В атомарные пламена, получавшиеся при электроразряде в H_2 или O_2, подмешивались NH_3 или N_2H_4, и продукты р-ции определялись спектроскопически и путем хим. анализа. В случае системы $O + N_2H_4$ происходит быстрое разложение N_2H_4, в ходе которого образуются NO и радикалы NH_2, NH и OH. В случае системы $O + NH_3$ превращение протекает медленно и в ходе его образуется лишь NH (в очень малых кол-вах). При р-ции в системе $H + N_2H_4$ образуется NH_2 и в меньшей степени NH. Превращение в системе $H + NH_3$ не обнаружено. Г. Королев

27940. **Скорости рекомбинации ионов в метано-воздушных пламенах. Кинг** (Ion recombination rates in methane-air flames. King I. R.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 3, 817—818 (англ.)
Применение зонда Ленгмюра (РЖХим, 1958, 468) позволило измерить скорость рекомбинации ионов в метано-воздушном пламени. Измеряя ионный ток на зонд на различных расстояниях от фронта пламени и учитывая скорость потока газа, можно вычислить конц-ию ионов n^+ через время *t* от момента их образования: $1/n^+ = \alpha t + 1/n_0$, где n_0 — начальная конц-ия ионов, α — коэф. рекомбинации ионов. Измерения

$1/n^+ = f(t)$ дали $\alpha = 2{,}5 \cdot 10^{-7}$ *см³/сек*. Показано, что охлаждающее действие зонда на пламя пренебрежимо мало и не сказывается на измеряемой величине α.

Е. Франкевич

27941. **Процессы переноса энергии при мономолекулярном разложении нитрилхлорида. Волп, Джонстон** (Energy transfer processes in the unimolecular decomposition of nitryl chloride. Volpe Milton, Johnston Harold S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 16, 3903—3910 (англ.)

Путем колориметрич. ($\lambda = 436$ *мμ*) определений конц-ии NO_2 по ходу превращения при 203° и давл. 3—9 *мм* рт. ст. измерены скорости р-ции $2NO_2Cl = 2NO_2 + Cl_2$ в присутствии 16 различных газов (M). Скорость р-ции при данных эксперим. условиях представляет собой скорость активации молекул NO_2Cl путем соударений (РЖХим, 1956, 46382). Определены константы скорости (k), представленные в виде суммы двух членов $k = a[NO_2Cl] + a_m[M]$, где a_m и a — константы скорости активации при соударениях с молекулами NO_2Cl и M соответственно; $a = 13{,}8$ *л/моль сек*, а величина a_m меняется от 2,48 для Ne до 17,6 для NO_2. Величина относительной эффективности переноса энергии при одном столкновении ϱ для NO_2 равна 1,38, а для других газов меняется от 0,15 до 0,70. В ряду благородных газов ϱ возрастает от He (0,15) к Xe (0,46). Для сферич. молекул приблизительно равной массы (Xe, SiF_4, SiF_6) $\varrho = 0{,}46$—$0{,}51$. Для молекул приблизительно равной массы и с одинаковым числом атомов величины ϱ могут сильно различаться: O_2 0,34 и HCl 0,63; SiF_4 0,51 и CCl_2F_2 0,71; CO_2 0,49 и NO_2 1,38. Возрастает ϱ с увеличением т-ры кипения газа. Для ϱ дипольных молекул выше, чем для неполярных. Обнаружено эмпирич. соответствие между величиной ϱ и константами ур-ния для потенциала Леннард-Джонса.

Г. Королев

27942. **Скорость реакции прямого образования формамида из CO и NH_3. Кодама, Носэ, Томихиса, Тотитани, Ямахара** (Kodama Shinjiro, Nose Shinji, Tomihisa Noboru, Tochitani Akinobu, Yamahara Takeshi), Kogyo кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 9, 1043—1047 (японск.)

27943. **Скорость реакции образования метилформиата из окиси углерода и метанола под высоким давлением. Кодама, Носэ, Томихиса, Ямахара** (Kodama Shinjiro, Nose Shinji, Tomihisa Noboru, Yamahara Takeshi), Kogyo кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 8, 871—875 (японск.)

27944. **Окисление гидразина железом (3+) в кислом водном растворе. Россейнский** (The oxidation of hydrazine by iron (III) in acid aqueous solution. Rosseinsky D. R.), J. Chem. Soc., 1957, Nov., 4685—4686 (англ.)

Кинетика окисления N_2H_4 железа (3+) в присутствии разных кол-в Cu(2+) соответствует механизму (РЖХим, 1956, 50232), включающего обратную р-цию $Fe\ (3+) + N_2H_4 \rightleftarrows Fe\ (2+) + N_2H_3$.

А. Ревзин

27945. **Электрическая дисперсия борной кислоты в воде. Скорость рекомбинации H^+ и $H_2BO_3^-$ при 35°. Гилкерсон** (Dielectric dispersion of boric acid in water. The rate of recombination of H^+ and $H_2BO_3^-$ at 35° C. Gilkerson W. R.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 4, 914—917 (англ.)

Возбуждение полей переменного тока в жидкофазных системах, находящихся в подвижном равновесии $HA \rightleftarrows H^+ + A^-$ (1), приводит к заметному смещению равновесия вследствие дополнительного образования пар ионов под действием электрич. поля. Через некоторое время (τ) после прекращения действия электрич. поля система возвращается в исходное состояние. Метод (РЖХим, 1956, 15614), позволяющий определять скорости быстрых ионных р-ций в р-рах по величинам τ, модифицирован таким образом, что трудновыполнимые измерения очень малых приращений электропроводности в системах типа (1) под действием электрич. полей заменили измерениями диэлектрич. постоянной р-ра как функции частоты приложенного электрич. поля. При помощи этой новой методики при 35° определена константа скорости ($1{,}3 \cdot 10^{10}$ *л/моль·сек*) р-ции $H^+ + H_2BO_3^-$.

Г. Королев

27946. **Влияние хлорид-иона на реакцию обмена между таллием (1+) и таллием (3+) в сернокислых растворах. Брубейкер, Гровс, Миккел, Ноп** (The effect of chloride ion on the exchange reaction between thallium (I) and thallium (III) in sulfuric acid solutions. Brubaker C. H., Jr, Groves K. O., Mickel J. P., Knop C. P.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 17, 4641—4643 (англ.)

Добавки Cl^- замедляют обмен между Tl (1+) и Tl (3+) в 2,19 *M* H_2SO_4, причем миним. скорость наблюдается при $[Cl^-] : [Tl\ (3+)] \approx 2{,}5$. При дальнейшем увеличении $[Cl^-]$ скорость обмена вновь начинает возрастать. Показано, что уменьшение скорости обмена связано с образованием $TlCl^{2+}$ и $TlCl_2^+$, неспособных вступать в обмен с Tl (1+). Ускорение обмена при больших конц-иях Cl^- объясняется легкостью обмена комплекса $TlCl_4^-$ с хлоридами Tl (1+).

А. Шилов

27947. **Растворение свинцово-сульфидных руд в кислых растворах хлора. Шерман, Стриклед** (Dissolution of lead sulfide ores in acid chlorine solutions. Sherman M. I., Strickland J. D. H.), J. Metals, 1957, 9, № 6, 795—800 (англ.)

Взаимодействие Cl_2 в водн. р-ре с галенитом (PbS) является р-цией 1-го порядка, в результате которой образуются как сульфат, так и элементарная S, последняя получается в результате гидролиза S_2Cl_2, частично содержащейся в руде. При 45° скорость р-ции определяется скоростью поступления Cl_2 к поверхности PbS, при комнатной т-ре скорость р-ции зависит также от скорости хим. р-ции. Энергия активации хим. р-ции равна 21,0 *ккал/моль*. При некоторых условиях р-ция образования S является р-цией нулевого порядка по отношению к Cl_2 с той же энергией активации. Сделан вывод об условиях, при которых возможно получение максим. кол-в сульфата или S.

Н. В.

27948. **Кинетика катализированной йодидом реакции между ионами четырехвалентного церия и трехвалентного мышьяка. Йейтс, Томас** (Kinetics of the iodide-catalyzed reaction between cerium (IV) and arsenic (III). Yates John Stanley, Thomas Henry C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 16, 3950—3953 (англ.)

При 25° изучена кинетика катализированной KJ р-ции между $CeSO_4$ и $HAsO_2$ в сернокислых р-рах. Зависимость конц-ии реагентов от времени t превращения описывается ур-нием $\ln[a/(a-s)] + k's/2c \cdot (c-s) = kjt$ (1), где a, c и j — начальные конц-ии $HAsO_2$, $CeSO_4$ и KJ соответственно, s — кол-во прореагировавшего в-ва, $k = 1{,}4 \cdot 10^6$ *л/моль мин*, $k' = 0{,}047$ *моль/л*. Предложен механизм превращения, включающий р-цию анионного комплекса димеризованного иона Ce^{4+} с J^- и с образующейся при этом HJO; $HAsO_2$ окисляется HJO до $HAsO_3$. Отклонения от ур-ния (1) при $a : c > 2{,}4$ авторы объясняют изменением механизма р-ции при малых конц-иях $Ce(SO_4)_2$.

Г. Королев

27949. **Об автоторможении автоокисления. II. Абель** (Über selbsttätige Autoxydationhemmung. II. Abel E.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 4, 706—708 (нем.)

Примером автоторможения является р-ция автоокисления $FeCl_2$ в р-ре $CH_3COOH + CH_3COOK$, скорость

которой имеет минимум при увеличении конц-ии CH_3COOH. Часть I см. РЖХим, 1958, 24198. А. Ревзин

27950. **Скорость реакции конденсации диметилолмочевины при умеренно высокой концентрации в кислом растворе при нормальной температуре. Хамада, Курияма, Утида, Икэгами** (Hamada Hiderô, Kuriyama Sutezô, Uchida Takashi, Ikegami Yoshikata), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 7, 847—853 (японск.)

27951. **Определение свободных радикалов — промежуточных веществ при действии ингибиторов окисления. Харл, Томас** (Detection of free radical intermediates in the action of oxidation inhibitors. Harle O. L., Thomas J. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2973—2974 (англ.)

Методом электронного парамагнитного резонанса измерена конц-ия стабильных радикалов, образующихся при ингибировании фенил-α-нафтиламином (0,0108 *M*) процесса окисления октадекана при 171°. Измерялись также кол-во поглощенного O_2 и расход ингибитора. Полученная кинетич. кривая накопления радикала в ходе р-ции сопоставлена с соответствующими кривыми, вычисленными на основании механизмов, предложенных ранее (РЖХим, 1956, 50614, 50615; 1957, 30005). При окислении октадекана в этих условиях в присутствии других ингибиторов: 4-амино-3-пентадецилфенола, ди-*трет*-бутил-*п*-крезола и *трет*-бутилкатехола, радикалы не образуются. З. Майзус

27952. **Распад перекиси бензоила в растворе при высоких давлениях. Николсон, Норриш** (The decomposition of benzoyl peroxide in solution at high pressures. Nicholson A. E., Norrish R. G. W.), Disc. Faraday Soc., 1956, № 22, 97—103. Discuss., 144—154 (англ.)

Исследован распад перекиси бензоила в р-рах C_6H_6 и CCl_4 конц-ии 0,05 и 0,2 *M* в отсутствие воздуха под давл. 0—3000 *атм* при 60—80°. Установлено, что механизм распада не зависит от давления. Из кинетич. анализа эксперим. данных следует, что величина константы мономолекулярного распада под давл. в ~ 1,5—2 раза меньше, чем при нормальном давлении, константа инициированного распада в ~ 2—2,5 раза больше, чем при нормальном давлении. Энергия активации с давлением не меняется. Таким образом, сильное увеличение скорости полимеризации стирола под давлением не вызвано увеличением скорости распада инициатора — перекиси бензоила. Р. Милютинская

27953. **Реакции диацилперекисей. II. Реакция δ-фенилвалерилперекиси с четыреххлористым углеродом. Де-Тар, Уейс** (Diacyl peroxide reactions. II. The reaction of δ-phenylvaleryl peroxide with carbon tetrachloride. DeLos F. DeTar, Claus Weis), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3041—3044 (англ.)

Термическое разложение δ-фенилвалерилперекиси в CCl_4 (0,001—0,6 *M*) исследовалось при 55—57°. Продуктами разложения являются: CO_2, C_2Cl_6, $C_6H_5(CH_2)_4Cl$, $C_6H_5(CH_2)_4COO(CH_2)_4C_6H_5$, $C_6H_5(CH_2)_8C_6H_5$, $C_6H_5(CH_2)_2CHClCH_2CCl_3$, $C_6H_5(CH_2)_4COOH$. Состав продуктов разложения показывает, что > 55% радикалов, получающихся из перекиси, вступают в р-цию внутри клетки. Р-ция точно 1-го порядка, и скорость исчезновения перекиси не зависит от O_2. Выход продуктов разложения не зависит от конц-ии перекиси и т-ры. Индуцированное разложение почти отсутствует. Отмечается, что алифатич. диацилперекиси могут быть использованы при определенных условиях как источники свободных алкильных радикалов в р-ре. Часть I см. РЖХим, 1957, 30478. В. Пикаева

27954. **Жидкофазное окисление *п*-ксилола воздухом. Акиёси, Асо, Кобаяси, Окамура, Вакаса, Тасиро,** Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 4, 444—446 (японск.)

27955. **Влияние воды и некоторых оснований на гидрогенизацию ацетона. Орито, Кавати** (Orito Yoshio, Kawachi Sumi), Токё коге сикэнсё хококу, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst. Tokyo, 1956, 51, № 6, 239—243, XXII (японск.; рез. англ.)

Исследовано влияние H_2O, триэтиламина и NaOH на гидрогенизацию ацетона в жидкой фазе на катализаторах Ni—Cr — кизельгур (I) (1 : 0,1 : 1), Co — Cr — кизельгур (1 : 0,1 : 1) (II) и Cu—Cr — кизельгур 1 : 0,1 : 1) (III). При катализе системой I добавление к ацетону небольшого кол-ва упомянутых в-в значительно промотирует р-цию (наиболее сильное действие оказывает NaOH). при катализе системой II добавление этих в-в оказывает меньшее влияние. В случае III добавление небольшого кол-ва триэтиламина слабо промотирует р-цию, H_2O оказывает замедляющее действие. Резюме авторов

27956. **Некоторые наблюдения, касающиеся сольволитических реакций. Томмила** (Eräitä solvolyyttisia reaktioita koskevia huomioita. Tommila Eero), Suomen kem., 1956, 29, № 9, A205—A220 (финск.)

Исследовано влияние изменения содержания воды в р-рителе на скорость р-ции гидролиза в ацетоно-водн. смесях этилбромида (I), *трет*-бутилхлорида (II) и *трет*-бутилбромида (III). Влияние р-рителя на скорость гидролиза II и III значительно больше, чем на скорость гидролиза I. Гидролиз III протекает с меньшей энергией активации, чем гидролиз II. При содержании ацетона > 60—70% энергия активации гидролиза II и III быстро увеличивается, а I уменьшается. При прибавлении ацетона к воде энергия активации сначала уменьшается, а затем увеличивается. М. Тойкка

27957. **Кинетическое исследование реакции формальдегида с фенолом и фенолоспиртами, катализируемой гидроокисью натрия. Минами, Андо,** Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 6, 668—672 (японск.)

27958. **Кинетическое исследование реакции формальдегида с фенолом и фенолоспиртами, катализируемой гидроокисью калия. Минами, Андо,** Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 6, 673—674 (японск.)

27959. **Скорости реакций фенола и диоксидифенилметанов с формальдегидом. Имото, Танигаки,** Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 6, 712—714 (японск.)

27960. **Некоторые проблемы спектрофотометрического анализа пламени. Гото** (Goto Hidehiro), Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1956, 9, № 8, 350—354 (японск.)

Обзор. Библ. 29 назв.

27961. **Температура пламени хлороводородных смесей. Бартель** (Températures des flammes hydrogène-chlore. Barthel Ch.), Génie chim., 1957, 77, № 2, suppl., 34—36 (франц.; рез. англ.)

Приведены значения т-ры пламени хлороводородных смесей, рассчитанные из термодинамич. данных в зависимости от начального состава смесей. Кривая зависимости т-ры пламени от состава не симметрична, что зависит от различий в теплоемкостях, а также в теплотах и степенях диссоциации на атомы молекул исходных элементов. Максим. т-ра пламени 2500° K соответствует смеси, содержащей 48 мол.% Cl_2. В. Щекин

27962. **Физика взрывчатых веществ. Медар** (Physique des explosifs. Médard Louis), Mém. artill. franç., 1957, 31, № 2, 553—584 (франц.)

Краткое содержание курса, читанного автором: 1) Взрыв и его определение. Общие свойства взрывчатых в-в. Различие между порохом и взрывчатыми в-вами, 2) Зависимость свойств взрывчатых в-в от их хим. строения. Теория эксплозофоров и ее критика.
М. Фишбейн

27963. **Воспламенение. Горение и детонация взрывчатых веществ.** Хино (Hino Kumao), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 2, 113—117 (японск.)
Обзор. Библ. 42 назв.
Х. Б.

27964. **Реакции предвоспламенения и воспламенения в системах перекись бария + магний + резинат кальция.** Хоген, Гордон (Pre-ignition and ignition reactions of the system barium peroxide-magnesium-calcium resinate. Hogan Virginia D., Gordon Saul), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 10, 1401—1405 (англ.)

Для изучения хим. р-ций в смесях 81% BaO_2 + 17% Mg + 2% резината кальция (I), обычно применяемых в пиротехнике, определен ряд свойств каждого из компонентов, а также их бинарных и тройных смесей в функции от т-ры. Гравиметрич. измерения при помощи саморегистрирующих термовесов при постоянной скорости нагревания показывают, что при 600° происходит скачкообразное уменьшение в весе BaO_2, соответствующее потере одного атома O, и скачкообразное увеличение в весе Mg; при увеличении т-ры от 350 до 550° вес образцов I заметно уменьшается. Путем дифференциального термоанализа (РЖХим, 1956, 19471) изучен режим тепловыделения и теплопоглощения при нагревании с постоянной скоростью всех трех компонент и их смесей при 50—700°. Из температурной зависимости времен воспламенения по ур-нию Аррениуса определены энергии активации (E, *ккал/моль*) р-ций воспламенения в смесях BaO_2-Mg (при 530—650°, $E = 37$), BaO_2-I (при 290—350° $E = 23$, при 350—440° $E = 12$) и BaO_2-Mg-I (при 290—440° $E = 13$) и концентрационные факторы (РЖХим, 1957, 30033), величины которых согласуются с рассчитанными по методу активированного комплекса. Авторы предлагают механизм р-ции, включающий промежуточное образование продуктов распада I, последующие р-ции которых приводят к воспламенению смесей.
Г. Королев

27965. **Разложение азида бария.** Бартлетт, Темпкинс, Янг (Decomposition of barium azide. Bartlett B. E., Tompkins F. C., Young D. A.), Nature, 1957, 179, № 4555, 365—366 (англ.)

В вакууме под микроскопом (500×), снабженным нагревательным столиком, изучено разложение достаточно совершенных крупных кристаллов моногидрата азида бария, выращенных в тщательно контролируемых условиях; кристаллы высушены и медленно дегидратированы в вакууме при комнатной т-ре; скорость образования ядер связана со временем степенной зависимостью и зависит от макроскопич. несовершенств (царапин). Предложено объяснение найденных закономерностей.
Г. Леви

27966. **Исследование восстановления водородом сульфида серебра и сульфида одновалентной меди.** Кобаяси, Вагнер (Investigations on the reduction of silver sulfide and cuprous sulfide by hydrogen. Kobayashi Haruo, Wagner Carl), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1609—1614 (англ.)

Скорость удаления S из Ag_2S (I) и Cu_2S (II) водородом при 300 и 385° определялась электрохимически в цепях Ag|AgJ (тв.)|Ag_2S (тв.)|Pt и Cu|CuJ (тв.)|Cu_2S (тв.)|Pt. Авторы делают вывод, что при восстановлении I молекулы H_2 реагируют с S-атомами, адсорбированными на поверхности I, а при восстановлении II с S-ионами, адсорбированными на поверхности II. Обсуждается значение полученных результатов для исследования гетерог. каталитич. р-ций на сульфидах и окислах.
М. Сахаров

27967. **Об окислении нитрида титана. I. Кинетика окисления. II. Механизм окисления.** Мюнстер, Шламп (Über die Oxydation des Titannitrids. I. Die Kinetik der Oxydation. II. Der Mechanismus der Oxydation. Münster A., Schlamp G.), J. phys. Chem. (BRD), 1957, 13, № 1—2, 59—75, 76—94 (нем.)

I. Кинетика окисления TiN (I) в чистом O_2 при атмосферном давлении и при 625—1075° изучена весовым методом с использованием весов Мак-Бена. Объектом окисления служили как чистый I в виде спиралей, так и I, нанесенный тонким слоем на пластинки корунда. Изотермы окисления имеют вид $t = ay^2 + by$, где t — время, a и b — константы, зависящие от т-ры, y — привес на единицу поверхности. Существенные отклонения от указанного ур-ния наблюдаются лишь при т-рах > 900° при значительном увеличении продолжительности опытов. По мнению авторов, суммарный процесс окисления слагается из протекающих с близкими скоростями диффузии компонентов через слой окисла (параболич. член ур-ния) и р-ции на границе фаз (линейный член ур-ния). Энергии активации для параболич. и линейного членов ур-ния найдены равными, соответственно, 46 400 и 24 500 *кал/моль*.

II. По данным микроскопич. и рентгеноструктурного анализов, окисная пленка, образующаяся при окислении I, имеет слоистое строение и не содержит других фаз, кроме фазы рутила. Ур-ние р-ции имеет вид: $TiN + O_2 \rightarrow TiO_2 + {}^1/_2 N_2$. Сохранение на поверхности окисленного образца Pt-метки, нанесенной на поверхность I, свидетельствует, что образование TiO_2 (II) происходит на межфазовой границе I—II. Высказано предположение, что р-ция на границе фаз состоит в обмене азота на кислород и перестройке куб. решетки I в тетрагон. решетку рутила. Перенос в-ва к межфазовой границе происходит, по мнению авторов, в результате диффузии кислорода через пустые анионные узлы, через которые, возможно, происходит также перенос азота от межфазовой границы I—II к наружной границе II. Отклонение кинетики окисления от линейно-параболич. закона, наблюдающееся при т-рах > 900° и большой продолжительности опытов, авторы приписывают образованию трещин и пор в окисной пленке и протекающим в ней процессам рекристаллизации и спекания.
М. Сахаров

27968. **Кинетика взаимодействия галогенидов некоторых щелочных металлов в твердом состоянии.** Мейсон (The kinetics of reactions of some alkali halides in the solid state. Mason Harold F.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 6, 796—802 (англ.)

Рентгенографически изучены кинетика и механизм твердофазных р-ций в системах NaBr — KCl (I) и CsCl — KBr (II) при ~450° и проведено термодинамич. рассмотрение этих р-ций. Расчет показывает, что скорость р-ций в системах I и II, а также в системе NaJ—KBr (Wood L. J. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 2355) описывается ур-нием: $1 - x = (6/\pi^2)\sum_{n=1}^{n=\infty} 1/n^2 \exp(-n^2Kt)$, где x характеризует степень протекания р-ции ко времени t, K — константа скорости. В системе I обнаружено существование 4 фаз: KBr, NaCl и двойных солей Na(Cl, Br) и K(Cl, Br). Аналогичные данные получены для системы II. Большая скорость р-ций в системе II объясняется протеканием полиморфного превращения при т-ре опыта. Эксперим. данные объясняются на основе гипотезы о быстрой диффузии катионов, сопровождающейся более медленной диффузией анионов.
Л. Березкина

27969. Кинетика твердофазных реакций сульфата серебра с окислами кальция и стронция. Римен, Даниэлс (Kinetics of solid state reactions of silver sulfate with calcium and strontium oxides. Riemen William P., Daniels Farrington), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 6, 802—805 (англ.)

Весовым и химико-аналитич. методами изучена скорость твердофазных р-ций: $Ag_2SO_4 + CaO \rightarrow 2Ag + {}^1/_2O_2 + CaSO_4$ (1) при 500—600° и $Ag_2SO_4 + SrO \rightarrow 2Ag + {}^1/_2O_2 + SrSO_4$ (2) при 400—450°. Опытные данные описываются кинетич. ур-нием, выведенным ранее (см. пред. реф.). Энергия активации р-ции (1) 41 000 *кал/моль*; р-ции (2) 14 000 *кал/моль*. Наблюдающаяся большая скорость р-ций в начальный период объясняется протеканием быстрой поверхностной р-ции. Л. Березкина

27970. Кинетика взаимодействия серебра и серы в твердом состоянии. Римен (Kinetics of the reaction between silver and sulfur in the solid state. Riemen William P.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 6, 813—814 (англ.)

Изучена кинетика взаимодействия Ag и S при комнатной т-ре. Показано, что скорость р-ции практически не зависит от давления при прессовании образцов и подчиняется ур-нию, приведенному ранее (РЖХим, 1958, 27968). Л. Берёзкина

27971. Взаимодействие перегретого водяного пара с фторидами металлов II группы периодической системы Д. И. Менделеева. Михайлов М. А., Тр. Томского ун-та, 1957, 145, 11—24

Проведено разложение флюорита перегретым водяным паром и изучена кинетика процессов пирогидролиза фторидов металлов II группы периодической системы. Взаимодействие фторидов Mg, Ca, Zn и Cd с перегретым водяным паром является топохим. процессом. Конечными продуктами разложения всех рассматриваемых фторидов являются окислы соответствующих металлов. Механизм р-ции можно рассматривать как явление контраполяризации иона кислорода молекулы H_2O катионом фторида с вероятным образованием промежуточного неустойчивого соединения типа M(OH)F. Реакционная способность фторида определяется поляризационными свойствами катиона. Показана возможность применения кинетич. ур-ний П. П. Будникова и А. М. Гинстлинга к топохим. р-циям типа обмена между твердыми солями и газообразным реагентом. Резюме автора

27972. Кинетика взаимодействия сульфида свинца с окислами. Полывянный И. Р., Пономарев В. Д., КазССР Гылым Акад. хабарлары, Изв. АН КазССР. Сер. горн. дела, металлургии, стр-ва и стройматериалов, 1957, вып. 4(15), 97—108 (рез. каз.)

Экспериментально изучена кинетика взаимодействия сульфида свинца с окислами свинца и железа по следующим конечным схемам: $PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2$, $PbS + 3Fe_2O_3 = PbO + 6FeO + SO_2$, $PbS + 4Fe_2O_3 = PbO \cdot Fe_2O_3 + 6FeO + SO_2$. Показано, что взаимодействие сульфида свинца с окислами свинца и железа относится к числу автокаталитич. процессов. Показано, что р-ции сульфида свинца с окислами свинца и железа вполне возможны при агломерирующем обжиге, слоевом окислительном обжиге и др. Резюме авторов

27973. Изучение реакции сероводорода с окислами железа. Часть 5. Исследование промышленных очистительных масс. Мишель, Шоаэн (Étude de la réaction de l'hydrogène sulfure sur les oxydes de fer. 5e partie. Étude des matières épurantes industrielles. Michel A., Choain, m-me), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 4, 577—580 (франц.)

Методами дифференциального термич. анализа, термомагнитным, адсорбционным и рентгенографич. методами изучены структура и физ.-хим. свойства различных газоочистительных масс как активных по отношению к H_2S: масса Ламинга (I), «Люкс» (II), «Пюрфер» (III), природные окислы (IV), отходы при произ-ве анилина (V), так и инертных: красные отходы при переработке боксита по способу Байера (VI) и пиритные огарки (VII). Отмечено, что эффективность I — V объясняется активностью всех окислов Fe при взаимодействии с H_2S; присутствие гидратных форм в очистительной массе необязательно; определение эффективности этих масс следует производить непосредственно по адсорбции H_2S в условиях, аналогичных условиям работы; определение же «активного железа» (Sainte-Claire Deville. Manuel de chimie gazière. Dunod ed., 1933, p. 197) дает неверные результаты. Путем сплавления VI и VII с NaOH и Na_2CO_3 авторы получили массы, не уступающие по эффективности II. Часть 4 см. РЖХим, 1957, 11259. В. Вассерберг

27974. Изотопный обмен между углеродом карбоната марганца и двуокисью углерода. Сигов С. А., Лейкин З. М., Тр. Среднеаз. политехн. ин-та, 1957, вып. 2, 10—16

Показано, что при 26—28° происходит изотопный обмен между углеродом $MnC^{14}O_3$ и газообразной CO_2. Изотопный обмен происходит также, если вместо CO_2 пропускать над $MnC^{14}O_3$ эквивалентную смесь CO и O_2. Авторы предполагают, что в процессе обмена CO окисляется в CO_2, т. е. что $MnC^{14}O_3$ является катализатором окисления CO в CO_2 при низких т-рах. В. Пикаева

27975. Новые соображения о кинетике гетерогенных реакций. Часть III. Дальнейшее исследование свойств переходных слоев на границах между жидкой и твердыми фазами. Имре (Neuere prinzipielle Bemerkungen zur heterogenen Reaktionskinetik. III. Teil: Weitere Untersuchungen über die Eigenschaften der Übergangsschichten an fest — flüssigen Phasengrenzen. Imre L.), Kolloid-Z., 1957, 154, № 2, 119—130 (нем.)

Методом радиоактивных индикаторов показано на ряде примеров, что начальные стадии адсорбции и изотопного обмена в системах металл/р-р электролита отличаются повышенными значениями констант скорости. Автор объясняет это, исходя из общих представлений, развитых им ранее (часть II, РЖХим, 1956, 67919), о нестационарном протекании процессов на границе между жидкой и твердой фазами в начальной их стадии и образовании на границе фаз переходных слоев, играющих роль, аналогичную роли промежуточных продуктов в обычной кинетике. В подтверждение развиваемых представлений дан математич. анализ процесса адсорбции ионов на границе фаз в системе р-р электролита/металл. М. Сахаров

27976. О величине температурных коэффициентов скоростей гетерогенных процессов. Сообщение 1. Барам (Про визначення температурних коефіцієнтів швидкостей гетерогенних процесів. Повідомлення 1. Барам О. М.), Наук. зап. Ніжинськ. держ. пед. ін-т, 1956, 7, 94—99 (укр.)

На примере изучения растворения монокристаллов NaCl (р-ция 1) и взаимодействия Hg с р-ром J_2 в KJ (р-ция 2) подтвержден вывод о том, что при вычислении температурных коэф. скорости (v) гетерог. процессов на границе твердое тело — жидкость необходимо соблюдать условия геометрич. и гидродинамич. подобия. Найдено, что при малой турбулентности потока, создаваемого мешалкой (число Рейнольдса Re < 1000—1200), v р-ции (1) в основном определяется гидродинамич. факторами, при Re ≥ 2000 процесс переходит в кинетич. или, возможно, промежуточную

область. Для р-ции (2) установлена эмпирич. степенная зависимость константы скорости р-ции от Re

Г. Леви

27977. **Методика определения температурных коэффициентов скоростей гетерогенных процессов. Сообщение 2.** Б а р а м (Методика визначення температурних коефіцієнтів швидкостей гетерогенних процесів. Повідомлення 2. Б а р а м О. М.), Наук. зап. Ніжиньськ. держ. пед. ін-т, 1956, 7, 100—103 (укр.)

Описана методика опытов, проведенных ранее (см. пред. реф.).

Г. Леви

27978. **Зависимость кинетики гетерогенных процессов от продолжительности контакта реагирующих веществ.** Б а р а м (Залежність кінетики деяких гетерогенних процесів від тривалості контакту реагуючих речовин. Б а р а м О. М.), Наук. зап. Ніжиньськ. держ. пед. ін-т, 1956, 7, 104—109 (укр.)

Автор указывает, что для выявления специфич. особенностей гетерогенно-каталитич. процессов необходимо изучать их начальные стадии до установления стационарного диффузионного режима. Правильность ранее выведенной автором зависимости скорости (v) гетерог. процессов от времени контакта фаз (t) $v \propto t^{1/a}$ проверена на нескольких примерах.

Г. Леви

27979. **Общая теорема о соотношении между константами скорости и константой равновесия.** Х о р и у т и (General theorem on the relation between rate constants and the equilibrium constant. H o r i u t i J u r o), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 12, № 5-6, 321—323 (англ.)

Дан вывод ур-ния для зависимости между константами прямых и обратных р-ций и константой равновесия для общего случая, когда р-ция протекает в несколько стадий.

М. Сахаров

27980. **Изучение состояния азота, адсорбированного на испаренной бариевой пленке.** С а с а к и (Study on the state of nitrogen adsorbed on evaporated barium film. S a s a k i Y o z o), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 281—285 (англ.)

Показано, что пленка Ва, свеженапыленная в высоком вакууме, хемосорбирует азот при т-рах —55°. При комнатной т-ре хемосорбция практически заканчивается за ~ 200 мин. Десорбция хемосорбированного азота наблюдается только при нагревании пленки до т-ры > 60°. Энергия активации хемосорбции 11 *ккал/моль*. Опыты по вытеснению адсорбированного азота кислородом показали, что сразу после адсорбции 30% адсорбированного азота слабо связано с поверхностью пленки и вытесняется кислородом. Доля прочно адсорбированного азота увеличивается со временем и по истечении 4 час. составляет 90%. Как показали опыты по десорбции под влиянием бомбардировки электронами различных энергий, слабо связанный адсорбированный азот находится в мол. форме, его электронная конфигурация незначительно отличается от основного состояния газообразного азота $X^1\Sigma_g^+$. Автор предполагает, что на поверхности напыленной пленки Ва существуют адсорбированные ионизованные молекулы азота в состоянии $N_2^+ (^2\Sigma_g^+)$.

В. Фролов

27981. **Исследование механизма синтеза Фишера — Тропша. Добавление радиоактивного метанола, двуокиси углерода и газообразного формальдегида.** Х о л л, К о к с, Э м м е т т (Mechanism studies of the Fischer-Tropsch synthesis. The addition of radioactive methanol, carbon dioxide and gaseous formaldehyde. H a l l W. K e i t h, K o k e s R. J., E m m e t t P. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 2983—2989 (англ.)

Проведены опыты по синтезу углеводородов (У) из CO и H_2 над Fe-катализаторами при 227—237° с добавлением к исходной смеси 1,0—1,4 об.% газообразных радиоактивных CH_3OH (I), CO_2 (II) и CH_2O (III). Характер зависимости мол. радиоактивности (МР) У от числа С-атомов в их молекулах, найденной в опыте с добавлением I, проведенном при 7,8 *атм*, подтверждает ранее сделанный вывод (РЖХим, 1954, 49641), что комплекс, образующийся при адсорбции I, может участвовать как в р-циях зарождения углеводородной цепочки, так и (хотя и в меньшей мере) в р-циях ее роста. Незначительные МР У и CO, обнаруженные в опыте с добавлением II, проведенном при 1 *атм*, показывают, что II лишь в очень малой степени участвует в образовании У и что конверсия водяного газа в изученных условиях протекает с незначительной скоростью. В опыте с добавлением III, проведенном при 1 *атм*, обнаружен линейный рост МР У с увеличением числа С-атомов, который следует объяснить высокой радиоактивностью CO, образующейся при разложении III. Из радиометрич. данных следует, что III в условиях синтеза почти нацело разлагается с образованием CO и CO_2. Авторы приходят к выводу, что комплексы, образующиеся при адсорбции I и II, не идентичны комплексу, образующемуся из CO и H_2 в обычных условиях синтеза.

М. Сахаров

27982. **Применение спектрофотометрического анализа для расшифровки характера действия медного купороса как катализатора.** Ч и с т о з в о н о в а З. М., Тр. Моск. автомоб.-дор. ин-та, 1957, вып. 20, 239—240

Данные спектрофотометрич. анализа показывают, что при окислении масляной и лимонной к-т перекисью водорода в присутствии медного купороса как катализатора вначале происходит образование комплексной соли этих к-т с медью, а затем уже происходит процесс окисления последней. Из резюме автора

27983. **Оценка методов, применявшихся в промышленной практике для определения активности ванадиевого контакта.** В о с о л с о б е (Zhodnocení method používaných v průmyslové praxi k zjišťování aktivity vanadové kontaktní hmoty. V o s o l s o b ě J a n), Chem. prûmysl, 1957, 7, № 5, 253—256 (чешск.)

Описаны различные методы исследования каталитич. активности промышленных ванадиевых катализаторов. Испытания в динамич. условиях при неизотермич. режиме не дают достоверных результатов и позволяют только качественно сравнивать каталитич. активности различных катализаторов. Указано, что колич. оценка активности катализаторов возможна при испытаниях в изотермич. условиях. Ю. Мищенко

27984. **Каталитические свойства адсорбированных красителей. I.** **Ю ш и н а В. В.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 10, 2357—2360 (рез. англ.)

Показано, что метиленовая синь и тионин являются катализаторами окисления метола и пирогаллола в узком интервале pH. Установлено, что адсорбция красителей на клейстеризованном крахмале и декстрине значительно повышает оксидазную активность красителя. Показано, что каталитич. действие красителей не связано с понижением энергии активации. Указано на значение активирующего действия полисахаридов в процессах промежуточного обмена, связанных с переносом водорода. Резюме автора

27985. **Каталитические свойства нанесенных натриевых и литиевых катализаторов.** **В о л ц** (The catalytic properties of supported sodium and lithium catalysts. V o l t z S t e r l i n g E.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 6, 756—758 (англ.)

Изучена каталитич. активность Na и Li, нанесенных в расплавленном состоянии на порошкообразные окись алюминия и силикагель, в р-циях изотопного обмена водорода с дейтерием (1) и гидрирования

этилена (2). Уд. поверхность носителей после пропитки их металлами уменьшается в ~ 2 раза, как указывает автор, за счет блокирования мелких пор. Активность Na/Al_2O_3 в р-ции (1) при —123 и —100° не превышает активности чистой Al_2O_3; при —195° катализатор обладает заметной активностью только после обработки водородом при 300°. В р-ции (1) Na/SiO_2 менее активен, чем Na/Al_2O_3. В р-ции (2), протекающей уже при т-рах ниже комнатной, Na/SiO_2 более активен, чем Na/Al_2O_3 и Li/Al_2O_3, а чистые носители неактивны; предварительная обработка водородом при 300° незначительно повышает активность Na/Al_2O_3, резко уменьшает активность Na/SiO_2 и сильно увеличивает активность Li/Al_2O_3. Активность нанесенных катализаторов в обеих р-циях выше активности препаратов NaH и LiH, что автор приписывает влиянию поверхности носителей; LiH в р-ции (1) активнее, чем NaH, а в р-ции (2) менее активен, что, по мнению автора, связано с легкостью активации водорода или этилена на соответствующих активных центрах. Энергия активации р-ции (2) в интервале 100—200° в присутствии нанесенных катализаторов 2—9 *ккал/моль*, в присутствии NaH и LiH соответственно 8 и 17 *ккал/моль*. С. Киперман

27986. **Скрытые структурные дефекты пространственной решетки и их особое значение при исследовании гетерогенных катализаторов.** **Краузе** (O utajonych błędach strukturowych sieci przestrzennej i ich doniosłym znaczeniu w badaniu katalizatorów — kontaktów. Krause Alfons), Roczn. chem., 1956, 30, № 4, 1047—1054 (польск.; рез. нем.)

Показано, что скрытые дефекты кристаллич. решетки катализатора можно обнаружить по адсорбции на его поверхности определенных ионов, повышающих его каталитич. активность. Резюме автора

27987. **Гидрирование с ионами в качестве катализаторов.** **Тулупов В. А.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 2, 519—521

Проведены опыты по гидрированию пентена-2, бензола и олеиновой к-ты в р-ре в присутствии ряда солей органич. к-т металлов VIII группы (стеарат Ni, $Fe(3+)$, $Co(2+)$, бензоат Ni, адипат Ni, ацетат Pb). Обнаружено, что связанные ионы металлов VIII группы являются катализаторами гидрирования некоторых непредельных органич. соединений. Вода в р-циях гидрирования ионами является каталитич. ядом. В. Фролов

27988. **Кинетическое толкование эмпирически определенной поверхности, отображающий выход реакции парофазного окисления нафталина во фталевый ангидрид.** **Пинчбек** (The kinetic implications of an empirically fitted yield surface for the vapour — phase oxidation of naphthalene to phthalic anhydride. Pinchbeck P. H.), Chem. Engng Sci., 1957, 6, № 3, 105—111 (англ.; рез. франц.)

Кинетическое ур-ние, выведенное автором на основе модели, предложенной ранее (РЖХим, 1956, 71225), в предположении, что порядок р-ции по нафталину равен $^1/_2$, приводит к зависимостям выхода фталевого ангидрида от т-ры, времени контакта и содержания нафталина в исходной смеси, весьма близким к экспериментально найденным автором на катализаторе V_2O_5/K_2SO_4 на силикагеле. В. Фролов

27989. **Кинетика каталитического гидрохлорирования олефинов.** **Лепренс, Лимидо** (La cinétique de l'hydrochloration catalytique des oléfines. Leprince Pierre, Limido Jean), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 15, 2044—2046 (франц.)

Исследована кинетика р-ции присоединения газообразного HCl к жидкому циклогексену при 20° в присутствии $SnCl_4$ в качестве катализатора. Найдено, что р-ция протекает по 2-му порядку относительно HCl и по 1-му порядку относительно $SnCl_4$. При повторных загрузках HCl может быть достигнуто колич. превращение циклогексена. Каталитически активной формой в этой р-ции авторы считают оловохлористоводородную к-ту. В. Вассерберг

27990 К. **Скелетные катализаторы, их свойства и применение в органической химии.** **Богословский Б. М., Казакова З. С.** М., Госхимиздат, 1957, 144 стр., ил., 6 р. 35 к.

27991 К. **Поверхностные реакции газов на металлах (6-е заседание Французского физико-химического общества 29—31 мая и 1 июня 1956 г.).** (Réactions superficielles des des gaz sur les métaux (6e réunion Soc. chim. phys. 29—31 mai et 1er juin 1956). Chartres, impr. Durand, 1957, 340 p., ill.) (франц.)

См. также: раздел *Производство катализаторов и сорбентов* **и рефераты:** Реакционная способность и строение 27590, 27601. Кинетика и механизмы р-ций 28622, 28623, 28625, 28627, 28630—28634, 28637—28641, 28645, 28647—28651. Гетерогенный органич. катализ: 28665, 28710. Топохимия 29142. Произ-во и св-ва катализатора 29170, 30158, 30233, 30234, 30764. Каталитические процессы 29695, 29784, 30156, 30157, 30228—30231. Гетерогенные р-ции окисления и восстановления 27890. Адсорбция 28096, 28097

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ФОТОХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор *Х. С. Багдасарьян*

27992. **Импульсная фотохимия. II. Импульсный фотолиз водных растворов перекиси водорода.** **Фуэки, Сида, Кури,** Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 10, 1532—1536 (японск.)

Исследован фотолиз H_2O_2 при облучении светом импульсной разрядной трубки или Hg-лампы. Квантовый выход (1,35 ± 0,1) не зависит от интенсивности света и конц-ии. Предполагаются р-ции обрыва цепи: $2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$ или $OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$. Часть I см. РЖХим, 1956, 71231.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 13, 9332. T. Katsurai

27993. **Фотохимические реакции озона в растворе.** **Тауб** (Photochemical reactions of ozone in solution. Taube Henry), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 5, 656—665 (англ.)

Определены мол. коэф. экстинкции α озона в водн. р-ре. В спектре поглощения водн. р-ра O_3 имеются максимумы при 258 *мμ* ($\alpha = 3{,}6 \cdot 10^3$) и при 590 *мμ* ($\alpha = 5{,}1$). При освещении водн. р-ра O_3 светом в области УФ-максимума поглощения O_3 почти стехиометрически происходит р-ция $O_3 + H_2O \rightarrow O_2 + H_2O_2$. Р-ция протекает в разб. р-рах HCl или CH_3COOH, присутствие которых ингибирует цепную р-цию O_3 и H_2O_2. Опыты, проведенные в воде, обогащенной O^{18}, показывают, что при образовании H_2O_2 приблизительно $^1/_2$ кислорода поступает из р-рителя и $^1/_2$ — из O_3. При больших конц-иях SO_4^{2-} или CH_3COOH наблюдается присоединение кислорода с образованием SO_5^- и CH_3COOOH; при большой конц-ии ClO_4^- образуется ClO_3^-. Квантовый выход убыли O_3 при 254, 310 и ~600 *мμ* соответственно равен 0,62; 0,23 и 0,002—0,005. При действии света большей длины волны образование H_2O_2 не наблюдается. Происходящие при коротких длинах волн р-ции связаны с образованием атомарного O в состоянии ^1D, который эффективно образует связь O—O при взаимодействии с водой. И. Верещинский

27994. **Фотоизомеризационные равновесия в азокрасителях.** Фишер, Фрей (Photoisomerization equilibria in azodyes. Fischer Ernst, Frei Yael), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 328—330 (англ.)

Освещение р-ра 4-диметиламиноазобензола в толуоле при —60° приводит к превращению *транс*-формы в *цис*-форму. Положение фотоизомеризационного равновесия определяется относительными коэф. экстинкции обоих изомеров для длины волны монохроматич. света, используемого для освещения. Энергия активации термич. *цис-транс*-превращения в толуоле 21 *ккал/моль*. При 25° период половинного превращения равен 220 мин. И. Верещинский

27995. **Фотовосстановление метиленового голубого этилендиаминтетрауксусной кислотой.** Остер, Уотерспун (Photoreduction of methylene blue by ethylenediaminetetraacetic acid. Oster Gerald, Wotherspoon Neil), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 18, 4836—4838 (англ.)

При освещении красным светом р-р метиленового голубого (I) в присутствии этилендиаминтетрауксусной к-ты (II) восстанавливается в лейкоформу. Зависимость скорости фотовосстановления (ФВ) от pH р-ра имеет тот же вид, что и кривая титрования II р-ром щелочи. ФВ I происходит также в присутствии ряда азотсодержащих соединений с вторичным или третичным атомом N: гидроксиэтилэтилендиаминтриуксусной к-ты, диэтилентриаминпентауксусной к-ты, 1,2-диаминциклогексантетрауксусной к-ты, оксиэтилтриоксипропилэтилендиамина, *бис*-гидроксиэтилглицина, аммонийдиуксусной к-ты, метиламинодиуксусной к-ты и N-фенилглицина. ФВ I замедляется в присутствии малых кол-в *n*-фенилендиамина. В ФВ участвует длительно живущее возбужденное состояние со временем жизни $\geqslant 8{,}7 \cdot 10^{-5}$ сек. Донорами электронов в фотохим. р-ции служат соединения с вторичным или третичным атомом N. Фотоокисление лейко-I под действием ближнего УФ-излучения включает возбужденное состояние молекулы лейко-I; скорость фотоокисления увеличивается с уменьшением pH.

И. Верещинский

27996. **Фотовосстановление эозина в связанном состоянии.** Беллин, Остер (Photoreduction of eosin in the bound state. Bellin Judith S., Oster Gerald), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 10, 2461—2464 (англ.)

Спектральные и фотохим. свойства эозина Y (2',4',5',7'-тетрабромфлуоресцеин) (I), связанного с поливинилпирролидоном, значительно отличаются от свойств свободного красителя (РЖХим, 1956, 74672). Самотушение флуоресценции проявляется при значительно меньших, а самотушение фосфоресценции в вязких средах при значительно больших конц-иях связанного I, чем в соответствующих случаях со свободным I. На флуоресценцию связанного I не оказывает тушащего действия *n*-фенилендиамин (II). Нитробензол ингибирует фотовосстановление (ФВ) связанного I аскорбиновой к-той, продолжительность периода ингибирования пропорциональна конц-ии ингибитора. II ингибирует и замедляет ФВ связанного I. При малых конц-иях I квантовый выход ФВ связанного I возрастает с увеличением конц-ии I. Применяя кинетич. схему, ранее предложенную для связанных трифенилметановых красителей (РЖХим, 1957, 60177), авторы приняли, что связанные молекулы I в первом электронно-возбужденном состоянии быстро обмениваются энергией со связанными молекулами I в основном состоянии, образуя долгоживущие возбужденные в-ва, которые реагируют с восстановителем. Методом стационарных конц-ий выведено кинетич. ур-ние, связывающее отношение скоростей ФВ в отсутствие и в присутствии II с его конц-ией. Предположено, что в фотографич. эмульсии, содержащей I, происходит ФВ связанного I. Восстановленный I отдает электрон галоидному Ag, образуя скрытое изображение. И. Верещинский

27997. **Радиационная дозиметрия. Химические и оптические методы.** Синохара, Кондо, Мори, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 1, 50—57 (японск.)

Обзор. Библ. 53 назв.

27998. **Неорганические химические реакции, вызываемые действием радиоактивного излучения.** Йосидзава, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 8, 617—623 (японск.)

Обзор. Библ. 23 назв.

27999. **Разложение окиси азота и двуокиси азота ударами осколков деления урана-235.** Хартек, Дондс (Decomposition of nitric oxide and nitrogen dioxide by the impact of fission fragments of uranium-235. Harteck P., Dondes S.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 2, 546—551 (англ.)

Исследовалось разложение NO и NO_2 при действии осколков деления U^{235}. Кварцевые сосуды объемом 23 *см*³, содержащие исследуемый газ и 5 *мг* порошкообразной окиси U^{235}, помещались в реактор Брукхэвенской Национальной Лаборатории и подвергались действию потока нейтронов $3 \cdot 10^{12}$ *нейтрон/см² сек* при т-ре 70°. Интенсивность излучения, измеренная при помощи дозиметра с N_2O, составляла $1{,}0 \cdot 10^7$ рентген/мин для NO и $1{,}2 \cdot 10^7$ рентген/мин для NO_2. Образование N_2 и O_2 при разложении NO почти пропорционально дозе. Выход разложения NO $9{,}5 \pm 1{,}0$ для дозы $2 \cdot 10^9$ рентген; $11{,}4 \pm 1{,}15$ для $1 \cdot 10^9$ и $13{,}8 \pm 1{,}4$ для $1 \cdot 10^8$. Поскольку разложение одной молекулы NO приводит дополнительно к разложению еще трех молекул NO, выход первичного разложения NO для дозы 10^8 рентген равен $3{,}45 \pm 0{,}35$. В случае разложения NO_2 образуются N_2, N_2O и O_2. Выход разложения NO_2 для дозы $5 \cdot 10^7$ рентген 0,5, для дозы $3 \cdot 10^9$ рентген 1,2. Когда при разложении NO_2 конц-ии образующихся N_2 и N_2O становятся заметными, разложение NO_2 становится «автокаталитическим», так как в нем принимают участие продукты радиолиза. И. Верещинский

28000. **Химическое действие ионизирующих излучений в растворе. Часть XVII. Деградация дезоксирибонуклеиновой кислоты в водном растворе при облучении рентгеновскими лучами (200 *кв*).** Даниэлс, Сколс, Уэйсс, Уилер. **Часть XVIII. Действие рентгеновских лучей (200 *кв*) на α- и β-глицерофосфат в водном растворе.** Сколс, Тейлор, Уэйсс. **Часть XIX. Некоторые вопросы восстановления метиленового голубого рентгеновскими лучами в водных системах.** Хейон, Сколс, Уэйсс. **Часть XX. Действие рентгеновских лучей (200 *кв*) на этанол в водном растворе.** Джейсон, Сколс, Уэйсс (Chemical action of ionising radiations in solution. Part XVII. Degradation of deoxyribonucleic acid in aqueous solution by irradiation with X-rays (200 kv). Daniels M., Scholes G., Weiss J., Wheeler C. M. Part XVIII. Action of X-rays (200 kv) on α- and β-glycerophosphate in aqueous solution. Scholes G., Taylor W., Weiss J. Part XIX. Some aspects of the reduction of methylene blue by X-rays in aqueous systems. Hayon E., Scholes G., Weiss J. Part XX. Action of X-rays (200 kv) on ethanol in aqueous solution. Jayson G. G., Scholes G., Weiss J.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 226—234; 235—246; 301—311; March, 1358—1368 (англ.)

XVII. Водные р-ры различных препаратов дезоксирибонуклеиновой к-ты (I) облучались рентгеновскими лучами (200 *кв*, 15 *ма*) при 25° и мощностях дозы 1185 и 6000 ф. э. р. в 1 мин. Уменьшение вязкости, про-

исходящее во время облучения, связано с разрывом межнуклеотидных фосфатных связей при действии радикалов, возникающих вследствие радиолиза воды. Медленное уменьшение вязкости, происходящее в р-рах I после прекращения облучения в присутствии O_2, связано с медленным гидролизом лабильных фосфатных эфиров, образующихся в качестве промежуточных продуктов. При облучении р-ров **I** в присутствии O_2 образуется гидроперекись, возникающая, повидимому, из пиримидиновых оснований.

XVIII. Исследовано действие рентгеновского излучения (200 *кв*, 15 *ма*, мощность дозы $\sim 2{,}3 \cdot 10^{17}$ *эв/мл мин*) на водн. 10^{-2} *M* р-ры Na-соли α-глицерофосфата (**II**) или β-глицерофосфата (**III**). В р-рах **II**, насыщенных O_2, радиационнохим. выходы *G* при pH 1,2 и 6,8 равны для неорганич. фосфата (**IV**) 1,36 и 1,21, лабильного фосфата (**V**) 1,34 и 1,25 соответственно. В вакууме при pH 1,2 и 6,8 *G* **IV** составляют 3,85 и 2,70, **V** — 1,05 и 0,40. В р-рах **III**, насыщенных O_2, при pH 1,2 и 6,8 *G* **IV** 2,85 и 1,85, **V** 1,55 и 1,30. В вакууме при pH 1,2 и 6,5 *G* **IV** 4,60 и 3,12, **V** 0,15 и 0,10 соответственно. В присутствии O_2 образуется H_2CO. Из **II** получается дигидроксиацетонфосфат $HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot PO_3H_3$, из **III** — фосфорный эфир, гидролизуемый к-той. Обсужден механизм радиолиза **II** и **III**.

XIX. Водн. 10^{-4} *M* р-ры метиленового голубого (**VI**), содержащие избыток (10^{-1} *M*) другого органич. в-ва (RH_2), в отсутствие воздуха подвергались действию рентгеновских лучей (мощность дозы $\sim 2 \cdot 10^{17}$ *эв/мл мин*). Определены радиационнохим. выходы *G* обратимого и необратимого обесцвечивания **VI** при облучении в присутствии различных RH_2. $G(H_2)$ 0,62 в $2 \cdot 10^{-2}$ *M* р-ре **VI** и 1,01 в 10^{-4} *M* р-ре **VI** без RH_2, в присутствии этанола 2,30, лактата 1,29, формиата 1,90, бензоата 0,64, *d,l*-аланина 0,84, фенил-β-аланина 0,88, бензола, насыщенного водой, 0,69. При облучении р-ров **VI** + молочная к-та *G* водорода, пировиноградной к-ты, обратимого и необратимого обесцвечивания **VI** уменьшаются по мере увеличения pH от 1,9 до 9,9. При облучении р-ров **VI** + этанол (**VII**) *G* водорода и ацетальдегида уменьшались при увеличении pH и уменьшении конц-ии **VII**. *G* обратимого и необратимого обесцвечивания уменьшается при увеличении pH, но мало изменяется при уменьшении конц-ии **VII**. Обсужден механизм происходящих р-ций. **VI** может восстанавливаться атомами H или радикалами RH, образующимися из RH_2. Даже в присутствии **VI** атомы H дегидрогенизируют добавленные **VII**, лактат и формиат.

XX. При действии рентгеновского излучения (200 *кв*, 15 *ма*, мощность дозы 5,4—16,2 $\cdot 10^{16}$ *эв/мл сек*) на водн. р-ры **VII** в присутствии O_2 образуется ацетальдегид; не обнаружены уксусная к-та, бутан-2,3-диол, этиленгликоль, гликольальдегид, этилгидроперекись, диэтилперекись, перуксусная к-та и этилацетат. В 10^{-2} *M* р-ре **VII**, насыщенном O_2, $G(CH_3COH)$ постоянен в широком интервале pH и равен 2,55. При pH > 4 $G(H_2O_2) = 3{,}5$; с уменьшением pH $G(H_2O_2)$ увеличивается, достигая $\sim 4{,}2$ при pH $\sim 0{,}8$. В эвакуированных р-рах **VII** $G(H_2)$ и $G(CH_3COH)$ значительно уменьшаются при увеличении pH, в то время как радиационнохим. выход бутан-2,3-диола мало зависит от pH. При облучении в вакууме при pH 1,2 $G(CH_3COH)$ и *G* (бутан-2,3-диол) равны соответственно 1,90 и 1,65 (в $3{,}4 \cdot 10^{-2}$ *M* р-ре **VII**). В $3{,}4 \cdot 10^{-2}$ *M* р-ре при pH 1,2 $G(H_2O_2) = 4{,}15$ и не зависит от т-ры; $G(CH_3COH)$ при т-рах 15, 25 и 33° равен соответственно 2,5; 2,75 и 3,1. Обсужден механизм происходящих радикальных р-ций. В отсутствие кислорода протекает р-ция $CH_3CH_2OH + H \rightarrow CH_3CH(OH) + H_2$. Часть XVI см. РЖХим, 1957, 47496. И. Верещинский

28001. Облучение неопентана электронами большой энергии. Ламп (High-energy electron irradiation of neopentane. Lampe F. W.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 7, 1015—1017 (англ.)

По ранее описанной методике (РЖХим, 1957, 65745) исследовалось действие быстрых электронов на неопентан (I). При давлении I 50 *мм* рт. ст. и 300° K радиационнохим. выход убыли I 6,6; образования CH_4 1.8; C_2H_4 0,31; C_2H_6 2,3; C_3H_6 0,26; C_3H_8 0,54; C_4H_8 0,33; *изо*-C_4H_{10} 1,2; *изо*-C_5H_{12} 0,22; неогексана 0,34; H_2 4,3; конденсирующихся CH_2-групп 16. Радикалы CH_3, образующиеся из I, вступают в р-ции $CH_3 + I \rightarrow CH_4 + (CH_3)_3CCH_2$ (1) и $CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$ (2). Отношение $k_1/k_2^{1/2} = 8{,}5 \cdot 10^{-13}$. И. Верещинский

28002. Диффузионная кинетика и кинетика горячих радикалов при фотолизе жидкого этилйодида. Банбери, Вильямс, Хамилл (Diffusion and hot radical kinetics in the photolysis of liquid ethyl iodide. Bunbury David L., Williams Russell R., Jr, Hamill William H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 24, 6228—6233 (англ.)

Состав продуктов фотолиза жидкого этилйодида в отсутствие воздуха при действии УФ-излучения λ 2537 A не зависит от интенсивности и продолжительности экспозиции. Продукты фотолиза содержат (мол. %): C_2H_4 38,8: C_2H_6 26,0; J_2 24,2; HJ 11,3; H_2 0,03. Добавление HJ и J_2, являющихся акцепторами свободных радикалов, влияет на соотношение продуктов радиолиза. Отношение $C_2H_4 : C_2H_6$ линейная функция J_2 : HJ. При низких конц-иях HJ квантовый выход (Φ) C_2H_4 постоянен. Φ (C_2H_4) уменьшается при конц-ии HJ > 10^{-2} *M*. Φ (C_2H_6) равен Φ (J_2). При добавлении пиридина Φ (C_2H_6) сильно уменьшается. Предложен механизм р-ций, в котором первичным актом является разрыв связи C—J : $C_2H_5J + h\nu \rightarrow (C_2H_5 + J)$. Между радикалами C_2H_5 и атомами J происходят р-ция диспропорционирования $(C_2H_5 + J) \rightarrow C_2H_4 + HJ$ (Φ = 0,19), рекомбинации $(C_2H_5 + J) \rightarrow C_2H_5J$ (Φ = 0.60) и диффузии в объем $(C_2H_5 + J) \rightarrow C_2H_5 + J$ (Φ = 0,21). При больших конц-иях HJ практически все диффундирующие радикалы C_2H_5 реагируют с HJ, образуя C_2H_6. И. Верещинский

28003. Влияние строения, концентрации продуктов, кислорода, температуры и фазового состояния на радиолиз алкилйодидов. Хорниг, Уиллард (Effects of structure, product concentration, oxygen, temperature and phase on the radiolysis of alkyl iodides. Hornig Evalyn O., Willard John E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79 № 10, 2429—2434 (англ.)

Исследовано действие γ-излучения Co^{60} на эвакуированные жидкие алкилйодиды. При мощности дозы $1{,}33 \cdot 10^{19}$ *эв/мл час* (по ферросульфатному дозиметру) радиационно-хим. выход $G(J_2)$ при комнатной т-ре составляет в случае радиолиза CH_3J 2,52, C_2H_5J 4,25, *н*-C_3H_7J 3,20, *изо*-C_3H_7J 5,36, *н*-C_4H_9J 3,38, *изо*-C_4H_9J 1,89, *втор*-C_4H_9J 5,04. С увеличением дозы для всех алкилйодидов зависимость конц-ии образующегося J_2 отклоняется от линейной, в случае *изо*-C_3H_7J это отклонение заметно с самого начала облучения. В отсутствие добавок за тепловые алкильные радикалы R конкурируют HJ и J_2, вступающие в р-ции $R + HJ \rightarrow RH + J$ и $R + J_2 \rightarrow RJ + J$. Скорость обмена с J^{131} во время радиолиза зависит от конц-ии добавленного J_2 или O_2. Добавленный O_2 увеличивает начальный $G(J_2)$ в случае радиолиза C_2H_5J на величину, не зависящую от давления O_2 в интервале 2—188 *мм* рт. ст. При увеличении конц-ии J_2 с возрастанием дозы $G(J_2)$ снижается до величины $G(J_2)$ в эвакуированном р-ре со скоростью, обратно пропорциональной давлению O_2. Когда конц-ия добавленного J_2 в 11 раз превосходит конц-ию растворенного O_2, начальный $G(J_2)$ тот же самый, что в отсутствие добавок. $G(J_2)$ зависит от со-

держания β-водородов в алкилйодиде, что приписывается увеличению вероятности образования HJ при разложении возбужденных молекул по мере возрастания числа β-водородов в молекуле. Для ряда алкилйодидов $G(J_2)$ не зависит от т-ры жидкой фазы в интервале от +20 до −78°, для C_2H_5J — от +108 до −78°. В твердой кристаллич. фазе $G(J_2)$ для CH_3J и C_2H_5J имеет положительный температурный коэф. При −190° $G(J_2)$ больше для стекловидного состояния, чем для кристаллического. И. Верещинский

28004. **Индуцируемый излучением обмен хлора с четыреххлористым углеродом. Шулте** (Radiation-induced exchange of chlorine with carbon tetrachloride. Schulte John W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 17, 4643—4648 (англ.)

При действии γ-излучения Co^{60} на р-р хлора, содержащего изотоп Cl^{36}, в CCl_4 происходит обмен Cl_2 с CCl_4 и разложение CCl_4 с образованием C_2Cl_6 и Cl_2. При мощности дозы $8{,}83\cdot10^{16}$ *эв/л сек* изменение начальной конц-ии Cl_2 от $7\cdot10^{-4}$ до $7\cdot10^{-3}$ *M* не меняет скорость обмена. Скорость обмена возрастает линейно при увеличении мощности дозы от $3{,}28\cdot10^{16}$ до $1{,}85\cdot10^{18}$ *эв/л сек.* Радиационно-хим. выход обмена 3,5 ± ± 0,35 молекулы хлора. В CCl_4, не содержащем хлора, и в р-рах скорость образования хлора пропорциональна мощности дозы. Радиационно-хим. выход C_2Cl_6 и Cl_2 0,80 ± 0,06. И. Верещинский

28005. **Какая доза действует на органические вещества при экстракции топлива растворителем. Гуд** (How radiation affects organics in solvent extraction of fuel. Goode J. H.), Nucleonics, 1957, 15, № 2, 68—71 (англ.)

Рассмотрено действие излучения продуктов деления на органич. в-ва, применяемые при экстракции ядерного горючего. Помимо обзора литературных данных приведены результаты опытов по действию γ-излучения Co^{60} (мощность дозы 2,48 *вт/л*) на смесь углеводородов типа керосина Special Naphta № 1, т. кип. 172—207° (I). При действии 1,2 *вт-ч/л* I приобретает заметное поглощение в области 220—250 *мμ*. При поглощении 595 *вт-ч/л* появляется добавочная полоса в ИК-области, соответствующая C=C-связям. При анализе ИК-спектра и методом газовой хроматографии не были обнаружены изменения в другом разбавителе, смеси алканов Amsco 125—82, после его облучения дозой 68 *вт-ч/л*. Действие излучения на р-ры трибутилфосфата в I приводит к ряду хим. изменений, радиационнохим. выход гидролиза трибутилфосфата 0,24. Доза 3,5 *вт-ч/л* заметно уменьшает экстракционную способность в отношении уранилнитрата, при дозе 35 *вт-ч/л* экстракция становится неполной. Образование эмульсий в облученном р-ре вносит серьезные осложнения. И. Верещинский

28006. **Радиолиз твердых нитратов. Хоканадел, Дейвис** (Radiolysis of solid nitrates. Hochanadel C. J., Davis T. W.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 333—334 (англ.)

Накопление NO_2^- при действии γ-излучения Co^{60} (мощность дозы $1{,}5\cdot10^{17}$ *эв/г мин*) на твердые нитраты прямо пропорционально интегральной дозе в исследованном интервале до $5\cdot10^{20}$ *эв/г*. Радиационно-хим. выход NO_2^- при радиолизе $CsNO_3$ 1,68, KNO_3 1,57, $NaNO_3$ 0,25, $LiNO_3$ 0,02, $AgNO_3$ 0,20, $Ba(NO_3)_2$ 1,88, $Pb(NO_3)_2$ 0,44, $La(NO_3)_3$ 1,5, $La(NO_3)_3\cdot6H_2O$ 2,5. Подобие относительной стабильности ряда нитратов по отношению к УФ-свету и действию γ-излучения, а также низкие абс. величины квантового выхода (Doigan P., Davis T. W., J. Phys. Chem., 1952, 56, 764) показывают, что разложение определяется конкуренцией р-ции рекомбинации NO_2^- с атомом O и р-ции атома O с соседним ионом NO_3^- с образованием O_2 и NO_2^-. И. Верещинский

28007. **Радиационная устойчивость фталоцианина меди. Робинсон, Клейн** (Radiation stability of copper phthalocyanine. Robinson Mark T., Klein Gilbert E.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 7, 1004 (англ.)

Облучение почти аморфного тетрагон. образца фталоцианина Cu (I) в графитовом реакторе ORNL при 25—40° и потоке $2\cdot10^{18}$ *нейтрон/см²* приводит к частичной кристаллизации. При последующем хранении в течение 6 месяцев при комнатной т-ре образец становится полностью кристаллическим. Образец, облученный потоком $7\cdot10^{18}$ *нейтрон/см²*, остается почти аморфным. Тетрагон. (α) и монокл. (β) образцы I при облучении в испытательном реакторе малой интенсивности при 30° сохраняли свои кристаллич. формы. И. Верещинский

28008. **Влияние паров ртути на регрессию скрытого изображения для крупнозернистых фотографических эмульсий. Николя, Грюнберг** (Influenţa vaporilor de mercur asupra regresiei imaginii latente la emulsii fotografice groase. Nicolae M., Grünberg F.), Studii şi cercetări fiz., 1956, 7, № 1, 223—224 (рум.)

28009. **Исследования температурных зависимостей фотографического проявления. II. Зависимость энергии активации проявления от степени созревания и состава фотографической эмульсии. Шеберстов В. И., Донатова В. П.,** Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, № 4, 277—285

Способом, изложенным ранее (РЖХим, 1957, 50820), определены в оптимуме 2-го созревания энергии активации проявления вуали E_f и изображения E_i у AgBr-фотоэмульсий, содержащих 0, 2 и 6% AgJ (I) или 0, 15, 30 и 100% AgCl (II). С ростом конц-ии I E_f и E_i увеличиваются соответственно от 20 до 29 и от 10 до 20 *ккал/моль*. Введение II в эмульсию вызывает уменьшение E_f и E_i с 31 до 6 и с 14 до 6 *ккал/моль*. При конц-ии I 2% в AgBr-эмульсии изучено изменение E_f и E_i в зависимости от продолжительности 2-го созревания. E_f непрерывно уменьшается в процессе 2-го созревания, тогда как E_i уменьшается только до достижения оптимальных фотографич. характеристик. Показано, что степень избирательного действия проявителя экспоненциально зависит от разности $E_f - E_i$. Ю. Мошковский

28010. **Электронномикроскопические исследования фотографических слоев. Клейн** (Elektronenmikroskopische Untersuchungen an photographischen Schichten. Klein E.), Umschau, 1957, 57, № 14, 426—428 (нем.)

См. РЖХим, 1958, 10663.

28011. **Фотодихроизм серебра видимого почернения. II. Теоретическое рассмотрение механизма на основе представления о фотодихроизме, как о анизотропном эффекте Гершеля. III. Спектры поглощения и дихроизм. Камия** (Photo-dichroism of printed-out silver. II. Theoretical consideration of the mechanism from the point of view that the phenomenon of photodichroism would be an anisotropic Herschel effect. III. Absorption spectra and dichroism. Kamiya Isao), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 3, 294—298; 298—302 (англ.)

Часть I см. РЖХим, 1958, 13856.

28012. **Разрешающая способность фотографической эмульсии. Блумова, Грдличка** (Le pouvoir résolvant de l'émulsion photographique. Blumová Véra, Hrdlička Josef), Rev. optique, 1957, 36, № 6, 261—271 (франц.; рез. англ.)

Математически рассмотрена зависимость разреша-

ющей способности фотослоя от контраста тест-объекта с учетом рассеяния света в слое. А. Картужанский

28013. **Сенситометрические исследования в широком интервале освещенностей. III. Проверка сенситометра статистическими методами. Вартбург** (Sensitometrische Studien in weiten Belichtungsbereichen. III. (Prüfung des Sensitometers mit statistischen Methoden). Wartburg René von), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 5, 479—486 (нем.)
Часть II см. РЖХим, 1957, 3888.

28014. **О процессе закрепления в фотографии. Кикути,** Сэйсан кэнкю, 1955, **7**, № 7, 5—8 (японск.)

См. также: Фотохимия 31251. Радиац. химия 31276. Реакции в тихом разряде 28080, 28083.

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор *М. Д. Сурова*

28015. **Некоторые вопросы развития химии растворов. Голуб А. М.** (Про деякі питання розвитку хімії розчинів. Голуб А. М.), Наук зап. Київськ. ун-т, 1957, **16**, № 15, 13—29 (укр.; рез. русск.)

Рассмотрены важнейшие этапы развития представлений о р-рах (физические и химические) в связи с теорией Менделеева. Показано, что как процесс растворения, так и свойства р-ров прежде всего зависят от взаимодействия между р-рителем и растворенным в-вом. Изучение комплексообразования в р-рах в зависимости от природы р-рителя позволяет решить вопрос о структуре р-ра, а также о ближнем координационном порядке р-ров. На примере роданидных солей показано, что координационное число образующихся комплексов увеличивается с добавлением в данный р-р р-рителей: ацетона, спирта и диоксана. Из резюме автора

28016. **К развитию феноменологической теории электротермодиффузионного метода. Барановский, Демихович-Пигонёва** (Extension of the phenomenological theory of the electrothermodiffusion method. Baranowski B., Demichowicz-Pigoniowa J.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, **5**, № 1, 83—87 (англ.; рез. русск.)

В развитии теории электротермодиффузионного метода определения коэф. Сорэ S учтено влияние изменения конц-ии в капилляре на распределение в нем т-р введением ур-ния $-div\underline{J}_q + \sigma_q = 0$, где $\underline{J}_q$ — тепловой поток, σ_q — тепло, выделяемое в капилляре при прохождении тока. Для вычисления S выведено ур-ние. Отмечено влияние конц-ии и т-ры на электропроводность электролита. Ур-ние теплопроводности оставлено без изменений. Вычисленные при помощи этого ур-ния S для 1, 0,5, 0,1 и 0,05 н. р-ров $CuSO_4$ (РЖХим, 1955, 42654) соответственно равны 8,3, 9,3, 9,3 и $6,8 \cdot 10^{-3}$. С. Дракин

28017. **Температурная зависимость коэффицента Сорэ водного раствора KCl. Лонгсуэрт** (The temperature dependence of the Soret coefficient of aqueous potassium chloride. Longsworth L. G.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 11, 1557—1562 (англ.)

Термодиффузия KCl в водн. р-ре исследовалась в спец. двойной кювете, содержащей наряду с р-ром чистый р-ритель при том же градиенте т-ры. Течение процесса регистрировалось с помощью интерферометра Рэлея (метод регистрации изотермич. диффузии см. J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 4155). Измерения проводились в 1—4 *Мл* р-рах KCl в интервале т-р 10—50°. С ростом т-ры наблюдалось усиление миграции соли в направлении холодной стенки. С. Френкель

28018. **Скорость распространения ультразвука и гидратация растворов. Дубинина Е. Ф., Кудрявцев Б. Б.,** Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 10, 2191—2199 (рез. англ.)
См. РЖХим, 1957, 63162. М. Сурова

28019. **Релаксационные явления при распространении ультразвука в водных растворах ацетатов. Кришнамуртхи, Сурьянараяна** (Ultrasonic relaxation in aqueous solutions of acetates. Krishnamurthi M., Suryanarayana M.), Current Sci., 1957, **26**, № 10, 317 (англ.)

Импульсным методом измерено поглощение ультразвука $\alpha\lambda$ 0,1—1,0 *М* р-рами ацетатов и бинарными смесями, содержащими 0—100 вес.% уксусной к-ты, в интервале частот (f) 2—26 *Мгц*. Для р-ров ацетатов так же, как в работе, опубликованной ранее (РЖХим, 1957, 30092), обнаружены две области релаксации: высокочастотная в интервале 10—26 *Мгц* (ВЧ) и низкочастотная при $f < 10$ *Мгц* (НЧ). Механизм явлений обусловливающих область релаксации ВЧ выяснен. Область релаксации НЧ объясняется влиянием катионов уксусной к-ты. Отмечена аналогия в поведении р-ров ацетатов и смесей уксусная к-та-вода. М. Сурова

28020. **Сжимаемость минеральных кислот. Бхимасеначар, Субрахманьям** (Compressibilities of mineral acids. Bhimasenachar J., Subrahmanyam S. V.), J. Acoust. Soc. America, 1957, **29**, № 8, 899—901 (англ.)

Изучены адиабатич. и кажущаяся мол. сжимаемости водн. р-ров минер. к-т: HCl, HNO_3 и H_2SO_4, в широком интервале конц-ий (C) с помощью дифракционного эффекта Дебая. Предложен новый тип кристаллодержателя. Конц-ия к-т определялась титрованием стандартным р-ром NaOH. Величина адиабатич. сжимаемости рассчитывалась по ур-нию $\beta = \beta_0 + AC + BC^{3/2}$, где β — сжимаемость при C, β_0 — сжимаемость воды, A и B — константы, разные для разных к-т. Изменение кажущейся мол. сжимаемости следует корню квадратному из C: $\varphi(K_2) = \varphi^0(K_2) + S_k C^{1/2}$, где $\varphi^0(K_2)$ — кажущаяся мол. сжимаемость при бесконечном разведении, S_k — постоянная. Отмечено специфич. поведение серной кислоты благодаря двум типам диссоциации на ионы: $H^+ + H_2SO_4^-$ (1) и $2H^+ + SO_4^{2-}$ (2), и тому, что при конц-ии $> 2,25$ *М* имеет место только (2). М. Сурова

28021. **Исследование процесса растворения и структуры растворов с помощью рассеяния света. Симова, Симеонов** (Изследване процеса на разтварянето и структурата на разтворите чрез разсейване на светлината. Симова П. Д., Симеонов С. Д.), Изв. Бълг. АН. Отд. физ.-матем. и техн. н. Сер. физ., 1957, **6**, 423—433 (болг.; рез. русск., нем.)

В развитие работы (Симова П. Д., Изв. БАН. Сер. физ., 1952, **3**, 3) исследованы водн. р-ры муравьиной к-ты методом рассеянного света (РС) и деполяризации РС. Приведены графики изменения интенсивности РС в зависимости от времени, прошедшего после смешения обеих неограниченно смешивающихся жидкостей. Установлено, что сразу после смешения жидкостей величина деполяризации РС Δ_h отлична от единицы, т. е. размер частиц, рассеивающих свет, соизмерим с длиной волны. С течением времени Δ_h стремится к единице и при $\Delta_h = 1$ получается р-р, в котором рассеивающие частицы значительно меньше длины волны света. Из резюме авторов

28022. **К термодинамике экстракции трибутилфосфатом. Розен А. М., Хорхорина Л. П.,** Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 8, 1956—1969

Термодинамическая интерпретация эксперим. данных (РЖХим, 1957, 76716) по распределению UO_2-

$(NO_3)_2$ (I) и HNO_3 (II) между водн. фазой и р-рами трибутилфосфата в дибутиловом эфире или керосине. Вычислены коэф. распределения I и II между органич. и водн. фазами. Р-ры трибутилфосфата в органич. фазе подчиняются закономерностям правильных р-ров. Выведено ур-ние для расчета совместного распределения I и II. Особенности распределения микроэлементов (U, Th, Pa, Zr, редкие земли, Am, Pu) в присутствии макроколичеств I или II связаны с высаливающим действием нитратов в водной и вытесняющим действием нитратов в органич. фазах. Рост коэф. распределения Am при высокой кислотности объяснен экстракцией его в виде комплекса $H_p Am(NO_3)_{3+p}$.

И. Рысс

28023. **Парциальные молальные объемы ионов в водном растворе. Хеплер** (Partial molal volumes of aqueous ions. Hepler Loren G.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 10, 1426—1428 (англ.)

Парциальные молальные объемы ионов в водн. р-ре $\bar{V}$ хорошо описываются теоретич. ур-нием $\bar{V} = Ar^3 + Bz^2/r$ (r — радиус иона, z — валентность), первый член которого характеризует собственный объем иона, а второй — электрострикцию. Эмпирические постоянные A и B для катионов соответственно равны 5,3 и 4,7; для анионов 4,6 и 19.

С. Дракин

28024. **Координационные числа ионов Rb^+ и Cs^+ в водных растворах. Самойлов О. Я.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, № 11, 1415—1416

Разработанным ранее методом (Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1952, 398) определены координационные числа ионов Rb^+ и Cs^+, равные 3,8 и 3,5. Для ионов Rb^+ и Cs^+ характерна отрицательная гидратация. С. Дракин

28025. **Гидратация ионов H^+, Ag^+ и некоторых двухвалентных положительных ионов. Рёйвен** (De hydratatie van het H ~ ion, het Ag ~ ion en van enige tweewaardige positieve ionen. Ruyven B. H. van), Chem. weekbl., 1956, 52, № 47, 833—838 (голл.)

Графическим методом (РЖХим, 1955, 270) по понижению т-ры замерзания изучены системы H_2O — HCl и H_2O — HNO_3 и найдено, что ион H^+ гидратирован 13 молекулами воды, как было показано на примере системы H_2O — H_2SO_4 (РЖХим, 1955, 51554). По мнению автора, на основании исследования систем H_2O — $NaNO_3$ (РЖХим, 1957, 14872) и H_2O — NaCl (РЖХим, 1957, 14874) молекула воды находится в первичной гидратной оболочке, образуя ион гидроксония, H_3O^+, а остальные 12 молекул воды образуют вторичную оболочку. Определено из повышения т-ры кипения водн. р-ров $AgNO_3$, что гидратная оболочка иона Ag^+ содержит также 13 молекул воды. Число молекул воды в гидратной оболочке двухвалентных ионов: Pb^{2+}, Mg^{2+}, Be^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, соответственно равно: 11, 15, 30, 26, 22, 26, 26, 21, 24, 15.

В. Михайлов

28026. **Исследование растворов 2,2-электролитов и вычисление числа гидратирующих молекул для некоторых двухвалентных положительных ионов на основании данных по 1,2-электролитам. Рёйвен** (Nader onderzoek van oplossingen van 2-2 elektrolyten (sulfaten) en bepaling van de hydratatiegetallen van enige tweewaardige positieve ionen met behulp van 1-2 elektrolyten. Ruyven B. H. van), Chem. weekbl., 1957, 53, № 4, 29—34 (голл.)

Отмечено, что вычисление степени диссоциации 2,2-электролитов (сульфатов) в водн. р-рах по величине понижения давления пара при малых конц-иях приводит к неправильным результатам, т. е. к отрицательным значениям степени диссоциации. Последнее, по-видимому, обусловлено аккумуляцией ионов, связанной с уменьшением числа частиц в единице объема р-ра, причем это уменьшение числа частиц не компенсируется возрастанием числа частиц вследствие диссоциации. Числа гидратации положительных ионов, входящих в состав сульфатов, определены графич. методом, разработанным автором (РЖХим, 1955, 270). На основании данных по депрессии давления пара над р-рами $BaBr_2$, $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Ba(OH)_2$, $SrCl_2$, $Sr(NO_3)_2$, $CaCl_2$, $CaBr_2$ и $Ca(NO_3)_2$ рассчитаны степень диссоциации и число молекул воды в гидратной оболочке иона. Установлено, что число молекул воды в гидратной оболочке ионов Ba^{2+}, Sr^{2+} и Ca^{2+} соответственно равно 9, 9,5 и 10,5. Сравнение данных, полученных при разных т-рах и для р-ров различной конц-ии, показывает, что с ростом т-ры и конц-ии вторичная гидратная оболочка уменьшается.

В. Михайлов

28027. **Термодинамика ионной ассоциации. Часть III. Ионные пары Tl^+ с одновалентными анионами. Наир, Нанколлас** (Thermodynamics of ion association. Part III. Some thallous ion pairs with univalent anions. Nair V. S. K., Nancollas G. H.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 318—323 (англ.)

Измерены растворимость $TlJO_3$ в р-рах NaN_3 и KNO_3 и TlBr в р-рах KNO_3 и $NaClO_4$, а также электропроводности р-ров TlCl и TlBr. На основании полученных данных рассчитаны термодинамич. функции ионных пар TlCl, TlBr, $TlNO_3$ и TlN_3. Для р-ций образования указанных ионных пар ΔG, ΔH и ΔS соответственно равны: —0,93, —1,2, —0,45 и —0,53 *ккал/моль*; —1,43, —2,45, —0,65 и —1,33 *ккал/моль* и —1,7, —4,2, —1,0 и —2,7 энтр. ед. Энтропия гидратации данных ионных пар соответственно равна —19,0, —17,4, —16,0 и —7,0 энтр. ед. Для приведенных значений наблюдается линейная зависимость от $(r_a + r_a)^{-1}$, где r_c и r_a — радиусы катиона и аниона в ионной паре. Часть II см. РЖХим, 1957, 74013.

С. Дракин

28028. **Определение параметра a ионных пар при помощи «карпет» диаграмм. Гриффитс, Лоренс** (The determination of ion-pair «a» parameter by the use of carpet diagrams. Griffiths V. S., Lawrence K. S.), Chemistry and Industry, 1956, № 33, 867—868 (англ.)

Для вычисления параметра a (наименьшее расстояние между центрами двух ближайших ионов), из теории ассоциации ионов Бьеррума, предложен интерполяционный метод с применением «карпет» диаграмм (Yates A. H., Aircraft Engng, 1946, 18, 8), широко используемых в США инженерами-аэронавигаторами. При этом необходимо знание диэлектрич. проницаемости р-рителя и константы ассоциации электролита в этом р-рителе.

Н. Хомутов

28029. **Диссоциация электролитов в растворах. Измайлов Н. А.**, Ж. физ. химии, 1956, 30, № 10, 2164—2184 (рез. англ.)

В продолжение работ (РЖХим, 1957, 65766, 65777; 1958, 13869) выведено ур-ние для определения величины константы диссоциации $[K]$ в случае р-ров солей. Получены также ур-ния для показателей констант диссоциации pK с учетом перехода от одного р-рителя к другому. Показано, что зависимость между величиной pK для солей одной природы в разных р-рителях имеет линейный характер. Наблюдается различие во взаимодействии р-рителей с солями разных природных групп. Подтверждена теоретически ожидаемая линейная зависимость pK электролита от обратной величины диэлектрич. проницаемости р-рителя. Предложено более общее выражение для определения pK при переходе от одного р-рителя к другому $\Delta pK = 2\lg\gamma_1 - \lg\gamma_2$, где γ_1, γ_2 — коэф. активности, характеризующие энергию переноса соответственно ионов и молекул из одного р-рителя в другой. По мнению авторов, в случае неводн. р-ров не следует выделять сильные электролиты в особую группу. Изменения сильных электроли-

тов с конц-ией и их свойств с заменой р-рителей описываются, как и для слабых электролитов, с помощью закона действующих масс, т. е. на основании представлений об образовании недиссоциированных молекул. Природа сил, вызывающих ассоциацию ионов, еще не установлена и не известно, можно ли эти силы свести к кулоновскому взаимодействию. По-видимому, изучение оптич. свойств р-ров позволит решить эту задачу. В. Михайлов

28030. **О диссоциации сероводорода в водных растворах при разных температурах. Туманова Т. А., Мищенко К. П., Флис И. Е.,** Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 9, 1990—1997

Потенциометрическим титрованием разб. р-ров Na_2S серной к-той при помощи стеклянного электрода определены константы диссоциации и термодинамич. функции для первой и второй ступеней диссоциации H_2S при 10, 25, 35 и 50°. Вычислена степень гидролиза; рассмотрена зависимость состава водн. р-ров H_2S от pH при разных ионных силах. Методом наименьших квадратов выведены ур-ния зависимости термодинамич. функций от т-ры (ΔH и ΔZ выражены в *кал/моль*, ΔS — в энтр. ед.). С. Дракин

28031. **Ультрафиолетовые спектры поглощения и константы диссоциации производных барбитуровой кислоты. Сато,** Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 3, 382—385 (японск.)

Измерены УФ-спектры поглощения в интервале 210—300 *мμ* для 15 производных барбитуровой к-ты (I) в р-рах с различной величиной pH при 25°. Из полученных данных рассчитаны pK_1 и pK_2. Величина pK 5-фенилзамещенной I или 1-циклогексенилзамещенной I меньше, чем у соответствующих алкилпроизводных I, что автор объясняет индукционным эффектом фенильной или циклогексенильной группы. Наблюдаемое максимальное поглощение при 240 и 255 *мμ* связано с анионами, содержащими группы —N=C и N=C= =N=C—. Поглощение кристаллич. образцов указывает на присутствие группы —N=C. Показано, что этим же методом можно определить константы диссоциации урацила и гидантоина.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 14, 10236. Masaji Kubo

28032. **Экспериментальное исследование концентрационной и температурной зависимости вязкости водных растворов сильных электролитов. Сообщение 3. Растворы KCl, K_2SO_4, $MgCl_2$, $BeSO_4$ и $MgSO_4$. Каминский** (Experimentelle Untersuchungen über die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit wäßriger Lösungen starker Elektrolyte. III. Mitt. KCL-, K_2SO_4-, $MgCl_2$-, $BeSO_4$- und $MgSO_4$- Lösungen. Kaminsky Manfred), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 12, 3—4, 206—231 (нем.)

Измерены относительные вязкости η р-ров вышеуказанных солей в интервале конц-ий γ от $\sim 0{,}001$ до 0,1—0,5 *M* при т-рах 12,5—42,5°. Для р-ров $BeSO_4$ и $MgCl_2$ определены также плотности. Результаты хорошо описываются ур-нием Джонса — Дола: $\eta_r = 1 + A\sqrt{\gamma} + B\gamma + D\gamma^2$. Приведены значения *A*, *B* и *D* для различных электролитов. Для р-ров $BeSO_4$ и $MgSO_4$ температурный коэф. *B* — отрицательная величина, что совпадает с данными предыдущей работы для р-ров Li_2SO_4. Эксперим. значения *A* близки к вычисленным на основании теории Фалькенхагена. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 22476. С. Дракин

28033. **Полуэмпирическая теория антираулевых свойств трехкомпонентных растворов электролита в нелетучем неэлектролите. Барановский, Сарновский** (Półempiryczna teoria własności antyraoultowskich w trójskładnikowych roztworach elektrolitu i nielotnego nieelektrolitu. Baranowski B., Sarnowski M.), Przem. chem., 1957, 13, № 5, 270—272 (польск.; рез. русск., англ.)

На основании адсорбционных представлений процесса сольватации выведено ур-ние, связывающее кол-во р-рителя (Δm) с конц-ией компонентов р-ра и с тремя эмпирич. параметрами. Один из параметров зависит от т-ры, длительности изопиестич. опыта и т. д., второй характеризует эффективное число сольватированных ионов, третий — различие между энергией взаимодействия ионов с молекулами неэлектролита и энергией сольватации. Для упрощения считают параметры независимыми от состава сольватов. Подбор эмпирич. параметров для пяти ранее изученных антираулевых систем, содержавших мочевину в качестве неэлектролита (РЖХим, 1956, 50331; 1957, 57156), позволил определить теоретич. кривые зависимости Δm от соотношения конц-ий мочевины и электролита. При этом для чисел сольватации получены дробные значения. По мнению авторов, учет полимолекулярной адсорбции позволил бы получить для чисел сольватации значения, более соответствующие их физ. смыслу. Б. Каплан

28034. **Поведение электролитов в смешанных растворителях. Часть II. Вязкость хлористого калия в смесях метиловый спирт — вода при 35°. Сингх, Дас, Патнаик** (The behaviour of electrolytes in mixed solvents. Part II. Viscosity of potassium chloride in methyl alcohol — water mixturers at 35°. Singh K., Das P. K., Patnaik D.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 7, 494—496 (англ.)

В развитие ранее опубликованной работы (часть I, РЖХим, 1957, 63167) изучена вязкость р-ров KCl (I) в смесях CH_3OH (II) + H_2O, содержащих 10, 20, 30, 40 и 50 вес.% II. Относительная вязкость связана с конц-ией I ур-нием Джонса — Дола $\eta/\eta_0 = 1 + A\sqrt{C} + B \cdot C$ (1), где *A* и *B* — константы. Величина *A* рассчитана на основании данных по электропроводности и диэлектрич. проницаемости. *B* определена подстановкой в ур-ние 1 *A* и экспериментально найденных η/η_0. Для р-ров при конц-ии II < 30 вес.% *B* мала, что свидетельствует о незначительном влиянии II на природу сольватных оболочек. При 40 и 50 вес.% II константа *B* возрастает, следовательно, II влияет на состав сольватной оболочки. Б. Шахкельдян

28035. **Комплексы йода в инертных растворителях. VI. Процессы сольватации в растворах из кислородсодержащих растворителей и йода, брома или двуокиси серы. Мейн** (Iodine complexes in inert solvents. VI. Solvation processes in solutions of oxygenated solvents and iodine, bromine, or sulfur dioxide. Maine P. A. D.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 5, 1199—1204 (англ.)

Обзор данных для систем из галогена или SO_2 в инертных и содержащих кислород алифатич. р-рителях. Показано, что классич. представления о процессах сольватации непригодны для этих систем; результаты лучше объясняются теорией «комплексов внедрения в жидкую решетку», если принять, что энергия, стабилизирующая гетерог. агрегаты, вызывается силами переноса заряда по Мулликену. Дана новая интерпретация активности (как способности отдельной молекулы-акцептора проникать в жидкую решетку) и коэф. активности. И. Рыс

28036. **Растворители с высокими диэлектрическими постоянными. VII. Числа переноса ионов калия и хлора в формамиде при 25°. Досон, Берджер** (Solvents having high dielectric constants. VII. Transference numbers of potassium and chloride ions in formamide at 25°. Dawson Lyle R., Berger Carl), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4269—4270 (англ.)

Определены по методу Гитторфа с погрешностью

2—3% при 25° числа переноса ионов K+ и Cl− в формамиде (I) в интервале конц-ий KCl 0,2—0,6 н. Экстраполяцией к бесконечному разбавлению предельное число переноса K+ найдено равным 0,406. Из полученных и ранее найденных (РЖХим, 1955, 31312) величин предельной электропроводности KCl и HCl в I вычислены предельные ионные электропроводности (*ом*$^{-1}$ *см*^{2} *г-экв*$^{-1}$) в I K+, Cl− и H+, равные 12,1; 17,6 и 10,3, а также предельное число переноса H+ в р-ре HCl в I, равное 0,37. Уменьшение чисел переноса K+ и H+ при переходе от водн. р-ров к р-рам в I объясняется более сильным взаимодействием катионов с дипольными молекулами I. Сообщение VI см. РЖХим, 1958, 20741. В. Рабинович

28037. **Растворимость кремнекислоты в растворах электролитов. Гринберг, Прайс** (The solubility of silica in solutions of electrolytes. Greenberg S. A., Price E. W.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 11, 1539—1541 (англ.)

Ранее описанным методом (РЖХим, 1957, 65646) при 25 и 35° определялось содержание H_4SiO_4 (I) и pH в равновесных водн. р-рах колл. кремнекислоты (II) в присутствии и в отсутствие электролитов. На основании различной растворимости II (0,0018 *M*) и кварцевого стекла (0,0008 *M*) рассчитана свободная энергия перехода кварцевого стекла в II, равная −0,55 *ккал/моль*. Растворимость II в нейтральных (0,1—0,2 н.) р-рах NaCl (III) и Na_2SO_4 (IV) не зависит от конц-ии солей. В 1,0 н. нейтр. р-ре III и выше растворимость II снижается. При подщелачивании р-ров III NaOH (V) или $Ca(OH)_2$ наблюдается заметное повышение растворимости II при pH > 9—9,5. Графически определена константа диссоциации I: 9,77 при 25° и 9,70 при 35°. Введение IV в 0,008 н. р-ры V, насыщенные I, сопровождается понижением pH и конц-ии I. Б. Каплан

28038. **Константы основности амидов алифатических карбоновых кислот. Хёйсген, Браде** (Die Basizitätskonstanten offenkettiger Carbonsäure-amide. Huisgen Rolf, Brade Heinz), Chem. Ber., 1957, 90, № 8, 1432—1436 (нем.)

В продолжение исследования амидов карбоновых к-т (РЖХим, 1957, 51133) потенциометрич. методом определены при 20° константы гидролиза: формамида −0,48, N-метилформамида −0,04, N-диметилформамида −0,01, ацетамида +0,11, N-метилацетамида +0,80, N-метиламида янтарной к-ты +0,79, N-бензилформамида −0,33, N-бензилацетамида +0,31, N-бензилтриметилацетамида −0,43, N-*н*-бутилацетамида +0,84, N-циклогексилацетамида +0,77, N-*н*-бутилформамида +0,03 и N-бензгидрилформамида −0,63. На основании зависимости p*K* амидов от заместителей при атоме N и от характера ацильного остатка авторы считают, что при гидролизе протон присоединяется к кислороду амидной группы. В выводах используется теория мезомерии. Б. Каплан

28039. **Избыточный объем некоторых бинарных растворов. Бельман** (Le volume d'excès de quelques solutions binaires. Bellemans A.), Bull. Soc. chim. belges, 1957, 66, № 11—12, 636—639 (франц.; рез. англ.)

Дилатометрическим методом измерен избыточный объем трех бинарных смесей: циклогексан-циклопентан, четыреххлористый углерод-циклогексан и циклопентан-четыреххлористый углерод, который равен $0{,}042 \pm 0{,}003$, $0{,}163 \pm 0{,}002$ и $-0{,}026 \pm 0{,}002$ *см*^{3}/*моль*. Ценность метода, как отмечает автор, заключается в том, что для проведения измерений требуется очень небольшое кол-во в-ва. М. Сурова

28040. **Термодинамические свойства нерегулярных растворов. Птак** (Własności termodynamiczne roztworów nieregularnych. Ptak Władysław), Arch. hutn., 1957, 2, № 3, 269—286 (польск.; рез. русск., англ.)

В развитие ранее опубликованной работы (РЖХим, 1955, 22051) с учетом по Гильдебранту независимости парц. теплот растворения от т-ры и используя эксперим. данные (РЖХим, 1957, 57909), определены эмпирич. константы *k*, α и *m* для жидких систем Zn—Sn, Cd—Sn, равные соответственно: 2,192684 и 1,3; 1,6, 10 900 и 1,6. Показано, что различные величины термодинамич. функций для этих систем, найденные экспериментально при 623—798° K, хорошо укладываются на теоретически рассчитанную кривую автора. Термодинамич. функции трехкомпонентного р-ра Sn—Cd—Zn при 750° K, вычисленные по ф-лам, предложенным Крупковским (Бюл. Польск. АН. Сер. А, 1951, 1, 15), согласуются с эксперим. данными, полученными автором. Б. Каплан

См. также: Р-римость 27896, 27903—27905, 27907, 27910, 27913, 27918, 27920, 28195. Термохимия р-ров 27849. Диффузия 27721, 27787, 27830. Структура и исслед. состояния в-в в р-рах 27614, 27622, 27805, 27835, 27839, 27848, 28183, 28200, 28213, 28638. Р-ры электролитов 27902. Кислотно-основные равновесия 28232. Гидролиз 27956, 28649. Твердые р-ры 27867, 27724, 27869. Расплавы 28046, 28048

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы *О. А. Есин, В. В. Лосев*

28041. **IX ежегодная конференция Международного комитета электрохимической термодинамики и кинетики (Париж, 18—25 июля 1957 г.). Томасси.** (IX doroczna konferencja międzynarodowego komitetu termodynamiki i kinetyki elektrochemicznej w Paryżu, 18—25 lipca 1957 r). Tomassi W.), Przem. chem., 1957, 13, № 9, 549—551 (польск.)

28042. **Изучение электропроводности растворов силиката натрия. Манвелян М. Г., Крмоян Т. В., Еганян А. Г.,** Изв. АН АрмССР. Сер. хим. н., 1957, 10, № 4, 225—236 (рез. арм.)

Изучена электропроводность (Э) р-ров силиката натрия (I) при конц-иях NaOH 0,725—8,47 н., различных отношениях $n = SiO_2/Na_2O$ (0—3,8) при 25—85°. С ростом *n* Λ постепенно уменьшается. Показано, что Э негидролизованных метасиликата Na и карбоната Na приблизительно одинаковы, причем первичные структурные единицы в этих р-рах также одинаковы и гидролиз $HSiO_3^-$ незначителен. По мнению авторов, в р-рах I с избытком SiO_2 присутствуют в основном ионы $HSiO_3^-$, а не SiO_3^{2-}. Предполагается, что при $n = 2$ образуется комплексный ион $(HSiO_3)^{2-}$, а при $n = 4$ $(SiO_2HSiO_3)_3^{3-}$. Л. Кабанец

28043. **Об электролитической диссоциации комплексных соединений хлорного олова. Климов В., Усанович М., Сумарокова Т.,** КазССР Гылым Акад. хабарлары. Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1957, вып. 2 (12), 3—13 (рез. каз.)

Изучен перенос ионов в системах $SnCl_4$—A (где A обозначает CH_3COOH (I), CH_3OH (II), $CH_3COOC_2H_5$ (III), *изо*-$CH_3COOC_5H_{11}$, C_2H_5OH, $CH_3COOC_8H_{17}$). Установлено, что во время электролиза во всех системах Cl− и Sn (4+) переносятся к аноду. Исследования с применением радиоактивного изотопа C^{14} показали, что I, II и III движутся при электролизе как к аноду, так и к катоду. Сделан вывод, что $SnCl_4$ входит в состав комплексного аниона, а органич. в-во — в состав как катиона, так и аниона, причем состав комплекса дается ф-лой $SnCl_4 \cdot 3A$ или $SnCl_4 \cdot 4A$. Предложены

схемы электролитич. диссоциации этих соединений (Усанович М. И., Калабановская Е., Ж. общ. химии, 1957, 17, 1235). Г. Тедорадзе

28044. **Потенциометрическое исследование неводных жидких систем. Потенциалы водородного и стеклянного электродов в жидкой системе уксусная кислота — пиридин. Тутунджич, Путанов** (Потенциометриско испитивање течних неводених система. Потенцијали водоникове и стаклене електроде у течном систему сирћетне киселине и пиридина. Тутунџић Панта, Путанов Паула), Гласник Хем. друштва, 1955, 20, № 3, 157—179 (серб.; рез. нем.)

Измерены потенциалы платинированного и гладкого Pt-электродов, а также стеклянного электрода в смесях CH_3COOH с пиридином (I) в интервале конц-ий от 0 до 100 Мол.% I. Лучшие результаты получены с водородным электродом и электродом из платинированной Pt. Авторы приходят к выводу, что CH_3COOH и I не образуют при комнатной т-ре определенных устойчивых соединений, однако в интервале конц-ий I 20—40 Мол.% происходит образование неустойчивых мол. соединений. М. Сурова

28045. **Влияние некоторых органических кислот и оснований на потенциал сурьмяного электрода в спиртовых растворах. Было, Валигура** (Wpływ niektórych kwasów i zasad organicznych na potencjał elektrody antymonowej w roztworach alkoholwych. Było Zbigniew, Waligóra Bolesław), Zesz. nauk. Univ. Jagiellónskiego, Mat., fiz., chem., 1956, № 2, 67—92 (польск.; рез. русск.)

Изучена зависимость потенциалов *E* Sb-микроэлектрода (ПСМ) от pH и от содержания спирта (I) (метилового, этилового и пропилового) в водн.-спирт. буферных р-рах. *E* является почти линейной функцией логарифма конц-ии органич. к-ты при данной конц-ии I. Чувствительность электрода уменьшается при более высоких конц-иях I. Влияние I на *E* меньше в сильно разб. р-рах. Хотя зависимость *E* от pH в спирт. р-рах отклоняется от значений, соответствующих ур-нию Нернста, все же сдвиги *E* регулярны и воспроизводимы и могут быть использованы для определения конц-ии ионов H^+. J. Młodecka

28046. **Исследование физико-химических свойств электролита алюминиевых ванн, содержащего фтористый магний. Беляев А. И., Жемчужина Е. А., Фирсанова Л. А.,** Сб. научн. тр. Моск. ин-та цветн. мет. и золота и ВНИТО цветн. металлургии, 1957, № 26, 143—161

Показано, что добавки MgF_2 (до 10%) в бóльшей мере снижают т-ру плавления смесей $NaF + AlF_3$, чем CaF_2, особенно в присутствии Al_2O_3. Скорость растворения Al_2O_3 сильно уменьшается при добавке CaF_2, но не изменяется от MgF_2. Поверхностное натяжение расплава повышается от MgF_2 сильнее, чем от CaF_2; соответственно снижается крит. плотность тока анодного эффекта. Потери Al при выдерживании его под слоем расплавленного электролита, зависящие от соотношения $NaF : AlF_3$ (минимум при $NaF : AlF_3 = 2{,}5$—$2{,}6$), возрастают в присутствии Al_2O_3 и снижаются при добавках CaF_2 и особенно MgF_2. Потери сохраняются и при катодной поляризации Al; они проходят через максимум при $i = 0{,}2$ *а/см²*. Выделение Na на Pb-катоде несколько снижается при добавках CaF_2 и MgF_2. Обе добавки увеличивают плотность расплава и уменьшают электропроводность, причем CaF_2 влияет сильнее, чем MgF_2. В Al-ваннах рекомендуется применять MgF_2 взамен CaF_2. А. Машовец

28047. **Э. Д. С. некоторых гальванических цепей в криолито-глиноземных расплавах. Машовец В. П., Ревазян А. А.,** Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 7, 1006—1012

Измерены э. д. с. цепей в расплавленном криолите, насыщенном глиноземом при 1000—1015°. Анодом служил Al, катодом — Pt или графит, насыщенные O_2 или CO_2. Платино-кислородный электрод дает термодинамически обратимую э.д.с. 2,12 *в*, отвечающую энергии образования глинозема. При разбавлении кислорода инертным газом электрод не проявляет себя как обратимый. Электроды из Pt, насыщенной CO_2, или из графита, насыщенного O_2 или CO_2 ведут себя как углекислотные электроды с устойчивой э. д. с. (1,11 *в*), отвечающей термодинамич. значению, если CO_2 рассматривать как потенциалопределяющее в-во. При разбавлении CO_2 инертным газом закономерности газового электрода не выполняются. Электроды в начальный период давали повышенную э. д. с., что объяснено присутствием на них хемосорбционных окислов C_xO. В. Машовец

28048. **Изучение свойств расплавов PbO-Na_2O-SiO_2 методом электродвижущих сил. Есин О. А., Срывалин И. Т., Хлынов В. В.,** Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 10, 2429—2435

Измерялись э. д. с. концентрационной цепи Pb (жидк.) | (PbO, Na_2O, SiO_2) (жидк.) | MgO (тв.) | PbO (жидк.) | Pb (жидк.) при 900° с графитовыми токоподводами. Найдено, что расплавы PbO-SiO_2 не сильно отклоняются от идеальных р-ров, а в расплавах PbO-Na_2O наблюдаются значительные отрицательные отклонения (0). При $N_{Na_2O} = 0{,}5$ на изотерме э. д. с. наблюдается излом, отвечающий соединению Na_2PbO_2. Показано, что диаграмму PbO-Na_2O-SiO_2 можно разбить на 2 области: кислую, где $N_{Na_2O}/N_{SiO_2} \gg 1$ с небольшими положительными О, и основную, где $N_{Na_2O}/N_{SiO_2} < 1$ с заметными отрицательными О. Б. Лепинских

28049. **Изучение поляризационной емкости ртутного электрода в растворе KCl при потенциалах положительнее потенциала каломельного электрода. Деван** (Megfigyelések higany elektródnak KCl-oldatban, a kalomel elektród potenciáljánál pozitívabb elektródpotenciálokon levő polarizációs kapacitásával kapcsolatban. Dévay József), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 4-5, 117—123 (венг.; рез. нем.)

С помощью прямоугольных импульсов с частотой 50 *гц* измерена поляризационная емкость (*C*) неподвижного Hg-электрода в 1,0 н. KCl при потенциалах (φ) положительнее φ каломельного электрода. Найдено, что *C* зависит от конц-ий ионов Cl^- и Hg_2^{2+} в р-ре у поверхности электрода (Э), а также от скорости их диффузии. Наименьшее значение *C* наблюдается при приблизительно равных поверхностных конц-иях обоих ионов. При φ, соответствующих выпадению осадка гидроокиси Hg, *C* возрастает; увеличение *C* наблюдается также при φ, отвечающем нормальному потенциалу редокс-системы $Hg_2^{2+} + 2e \rightleftarrows 2Hg$. С. Майрановский

28050. **Распределение тока на поляризованном ртутном электроде. Деван** (Árameloszlás polarizálható higany elektródon. Dévay József), Magyar kém. foeyóirat, 1957, 63, № 4-5, 109—114 (венг.; рез. нем.)

При помощи двух электродов, помещенных у центра и у края большого стационарного катодно-поляризованного ртутного электрода (РЭ) в 1,0 н. KCl, установлено, что при наложении на РЭ прямоугольных импульсов (ПИ) участки двойного электрич. слоя РЭ, находящиеся на разном удалении от анода, поляризованы неодинаково; последнее, как было показано (РЖХим, 1958, 24329), является причиной движения р-ра у РЭ и повышения тока деполяризации на нем. При малых частотах ПИ разность потенциалов (РП) в разных частях РЭ не зависит от потенциала РЭ и частоты ПИ и пропорциональна силе тока

ПИ; при высоких частотах ПИ эта разность потенциалов отсутствует. С. Майрановский

28051. **Влияние факторов, определяющих рассеивающую способность растворов электролитов, на распределение тока на поляризуемом ртутном электроде. Деван** (Elektrolitoldat szóró hatását megszabó tényezők befolyása az áramsűrűségnek polarizálható higany elektródon való eloszlására. Dévay József), Magyar kém. folyóirat., 1957, 63, № 4-5, 114—117 (венг.; рез. нем.)

В продолжение работы, опубликованной ранее (см. пред. реф.) показано, что разность потенциалов (РП) в разных частях Hg-электрода возрастает с увеличением омич. сопротивления р-ра. При добавлении поверхностноактивных в-в (ПАВ) РП не изменяется, однако в присутствии ПАВ не наблюдается повышения тока деполяризации при наложении синусоидального тока, которое происходит в отсутствие ПАВ (РЖХим, 1958, 24329). Автор полагает, что добавление ПАВ затрудняет тот сдвиг ионов в наружной обкладке двойного слоя, который вызывает движение р-ра у Hg-электрода. С. Майрановский

28052. **Водородный мостик в электрохимии. Конов** (Vätebryggan i elkemin. Konow R. von), Tekn. fören. Finland förhandl., 1957, 77, № 8, 194—198 (шведск.)

Обзор.

28053. **О законах распределения тока в электрохимических системах. Пьонтелли** (Sulle leggi di ripartizione della corrente nei sistemi elettrochimici. Piontelli Roberto), Rend. Ist. lombardo sci. e lettere. Cl. sci. mat. e natur., 1953, 86, № 2, 803—830 (итал.; рез. англ.)

Распределение тока (РТ) в гомог. проводящих средах осложняется следующими эффектами: 1) при изменении состава р-ра от точки к точке меняется электропроводность, появляются «распределенные э. д. с.» и возникают диффузионные процессы; 2) у поверхности раздела фаз наряду с действием «распределенных э. д. с.» протекают процессы поляризации, зависящие от силы тока; 3) прохождение тока обычно сопровождается несколькими параллельными хим. процессами. С применением термодинамики необратимых процессов рассмотрены 3 основных случая РТ: в физ. и хим. однородной среде в стационарных условиях; в однородной среде, состав которой изменяется от точки к точке; на границе двух фаз, где физ.-хим. свойства меняются скачкообразно. В заключение рассматривается «полная электрохим. система» (электролитич. ячейка), работающая в изотермич. условиях, причем учитывается как пространственное РТ, так и РТ на электродах между возможными электродными р-циями. В. Михайлов

28054. **Кинетическое изучение реакции электроосаждения металлов. Шоо** (Studiul cinetic al reacției de separare eletrolitică a metalelor. Soó Attila), Studii și cercetări mat. și fiz. Acad. RPR Fil. Cluj, 1956, 7, № 1-4, 113—125 (рум.; рез. русск., франц.)

Изучены результаты применения теории Имре (Imre L., Acta Bolyaiana, 1948) к обратимому и необратимому электроосаждению металлов в случае электролиза р-ра $NiSO_4$ с Ni-электродами. Эксперим. значения плотности тока i очень сильно отличаются от рассчитанных по ур-нию Нернста-Бруннера и Фёрстера. Методом радиоактивных индикаторов определена активная часть поверхности электрода $\varkappa$. Эксперим. значения i по порядку величины совпадают с рассчитанными по ур-нию Имре с учетом $\varkappa$ даже в тех случаях, когда ур-ние Нернста-Бруннера и Фёрстера дает значения i, отличающиеся от экспериментальных в несколько тысяч раз. З. Соловьева

28055. **Влияние добавок на электроосаждение никеля. Госвами** (Effect of addition agents on the plating of nickel. Goswami A.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 7, B315—B317 (англ.)

Электронографически исследованы осадки Ni на катоде, полученные из ванны Уотта с различными добавками при pH 4. Этанол, фурфурол, этилендиамин, *n*-фенилендиамин и сульфониловая к-та обусловливают образование матовых осадков. Бензальдегид, анилин, нитробензол, пиридин, α-пиколин, пиперидин, хинолин и меламин ведут к получению матовых, отделяющихся осадков. Бензолсульфокислота, бензойная к-та и фенол дают полублестящие плоскорастущие осадки. Бензонитрил, *o*-аминофенол и желатина дают плохо блестящие отделяющиеся осадки. Хорошие зеркальные плоскорастущие осадки получены с нафталин-1,3,6-сульфонатом и с сахарином. Кумарин и хинальдин дали зеркальные, но обладающие плохим сцеплением осадки. С тиомочевиной и ацетонитрилом получены черные осадки, которые не дали четкой дифракционной картины. М. Баранов

28056. **Окисляемость порошкообразного кадмия при его получении электролитическим путем. Грицан Д. Н., Булгакова А. М., Овчаренко Н. Н.**, Уч. зап. Харьковск. ун-т, 1956, 76, 53—58

Изучено влияние плотности тока i и состава электролита на степень окисленности (СО) электролитич. порошка (ЭП) Cd. ЭП Cd получаются высокодисперсными и сильно окисленными из водн. р-ров сульфата и нитрата. СО порошка Cd в р-рах сульфата почти в 2 раза меньше, чем в р-рах нитрата, и увеличивается на 60% с ростом i от 7 до 55 *а/дм²*. Предполагается, что повышение СО может быть обусловлено повышением локальной т-ры на границе катод — р-р. Интенсивное охлаждение электролита снижает СО до значения, соответствующего самой низкой i. Введение в 0,1 *M* $CdSO_4$ желатины (0,25%) позволяет получать неокисленные ЭП, структура которых не отличается от чистого Cd. Высказывается мнение об адсорбционном механизме защиты ЭП от окисления и стабилизации высокой степени его дисперсности. З. Соловьева

28057. **Адсорбционные явления и катодные процессы при электроосаждении железа в компактной и порошкообразной форме. Левин А. И., Пушкарева С. А.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 9, 1983—1991 (рез. англ.)

Изучены катодная поляризация (КП) и выход по току (ВТ) при электроосаждении Fe из сернокислых р-ров. Зависимость ВТ от катодного потенциала φ имеет максимум, смещенный в отрицательную сторону при уменьшении pH от 3,2 до 2,2. На восходящей ветви образуются компактные осадки Fe, а на нисходящей — полидисперсные порошки Fe. Изменение ВТ и структуры Fe-осадка объясняется сдвигом в ионном состоянии католита и, в частности, особенностями поверхностных гидроокисных пленок, образующихся вследствие гидролиза Fe-солей. При электроосаждении Fe в компактной форме КП имеет хим. характер и зависит от свойств и строения адсорбционной пленки, образованной из малорастворимой гидроокиси и основных солей Fe. Плотная адсорбционная пленка регулирует рост кристаллов, и микроструктура осадка не имеет явно кристаллич. формы. Путем анализа поляризационных кривых показано, что максим. ВТ имеет место при φ, соответствующем предельному току выделения Fe. Образование микродендритной структуры порошкообразного Fe при высоких i объясняется усиленным выделением H_2 и концентрированием колл. взвесей вблизи растущих граней. КП при осаждении Fe в дендритной форме складывается из хим. и концентрационной составляющих. З. Соловьева

28058. Растворимость Ag_2SO_4 в различных электролитах. Влияние растворимости Ag_2SO_4 и AgCl на электроды Ag, Ag_2SO_4 и Ag, AgCl. Лицке, Стаутон (On the solubility of Ag_2SO_4 in various electrolyte media. Effects of the solubility of Ag_2SO_4 and AgCl on the Ag, Ag_2SO_4 and the Ag, AgCl electrodes. Lietzke M. H., Stoughton R. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 9, 2067—2071 (англ.)

Кривые зависимости $\lg S$ (S — произведение растворимости, выраженное в моляльной конц-ии), вычисленные при допущении полной диссоциации электролитов, от $\sqrt{I}$ (I — ионная сила) имеют одинаковый вид для Ag_2SO_4 в р-рах KNO_3, $AgNO_3$, $Mg(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $La_2(SO_4)_3$ и $In_2(SO_4)_3$. Расчет S и I для 2—3 электролитов, диссоциирующих по ур-ниям $M_2(SO_4)_3 = 2M^{3+} + 3SO_4^{2-}$ (1); $M_2(SO_4)_3 = 2MSO_4^+ + SO_4^{2-}$ (2); $M_2(SO_4)_3 = M(SO_4)^+ + M(SO_4)_2^-$ (3), показал, что для всех указанных электролитов, за исключением $In_2(SO_4)_3$, наиболее вероятна диссоциация по ур-нию (1). Кривые ($\lg S$, $\sqrt{I}$) для AgCl следуют предельному закону Дебая — Гюккеля в р-ре HNO_3 и дают отклоняющиеся от него одинаковые кривые в р-рах HCl и $AgNO_3$, что указывает на одинаковое комплексообразование в этих двух р-рах. На основе предположения о комплексах $AgCl_2^-$, $AgCl_3^{2-}$ или Ag_2Cl^+, Ag_3Cl^{2+} рассчитана степень комплексообразования; она увеличивается при нагревании, что мешает применению электрода Ag/AgCl (насыщ.) при повышенных т-рах. А. Городецкая

28059. Растворение меди, железа и свинца в азотной кислоте. Лошкарев А. Г., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 10, 1558—1564

Изучена кинетика «бесстружкового растворения» (Тананаев Н. А., Заводск. лаборатория, 1947, 13, 4, 389) Cu, Fe и Pb в 2,6—13,0 н. HNO_3 при 17; 27 и 37° в отсутствие перемешивания р-ра. Cu и Fe растворяются в HNO_3 с выделением NO_2. Скорость растворения (v) в 1-й период растворения постоянна и составляет (в *г/см²*): Cu (в 6,5 н. HNO_3) 0,32; Fe (в 6,5 н. HNO_3) 0,55; Pb (в 4,33 н. HNO_3) 0,05. С повышением т-ры до 37° v Cu не изменяется, а v Pb незначительно возрастает. В процессе растворения стационарные потенциалы изученных металлов сдвигаются в положительную сторону. Сделан вывод, что v лимитируется скоростью диффузии HNO_3 к поверхности металла. Г. Тедорадзе

28060. Об анодном поведении медно-цинковых сплавов в растворах цианида натрия. I. Маху, Аззам, Хабаши (Über das anodische Verhalten von Kupfer-Zink-Legierungen in Natriumcyanidlösungen. I. Machu Willi, Azzam A. M., Habashi G. M.), Werkstoffe und Korrosion, 1957, 8, № 1, 17—23 (нем.; рез. англ., франц.)

В продолжение работ (РЖХим, 1955, 814, 39242) исследовалась анодная пассивация (П) сплавов Cu и Zn, содержащих 58% Cu (C_{58}) и 80% Cu (C_{80}). Определялись изменения во времени (t) плотности тока (i) и потенциала (E). В р-рах NaCN (11—92 *г/л*) на (i, t)-кривых для C_{58} наблюдаются 2 последовательных падения i, которым на (E, t)-кривых соответствуют скачки E в положительную сторону. Скачки i и E связываются с П C_{58}, протекающей в 2 стадии. На пассивном C_{58} в исследованных условиях не наблюдается выделения O_2. Анализ р-ра на Zn и Cu показывает, что в период до 1-й П имеет место преимущественное растворение Zn; в период от 1-й до 2-й П преобладает растворение Cu; в конечном состоянии П сплав растворяется в соответствии с его составом. Время П t_p для обеих стадий растет с ростом конц-ии NaCN. Полученные результаты показывают, что 1-я стадия П C_{58} связана с П Zn, а 2-я — с П Cu. Аналогичные явления наблюдаются и для C_{80}, однако в этом случае t_p меньше и при высоких i появляется промежуточная стадия П. Г. Флорианович

28061. Электрохимическое поведение сплавов золота с медью. Клочко М. А., Никитина В. К., Ж. неорг. химии, 1957, 2, № 11, 2598—2608

Исследованы электродные потенциалы (ЭП) в 5 н. HCl, э. д. с. цепи сплав Au-Cu | 1 н. $CuSO_4$ | Cu в 1 н. $CuSO_4$, анодное растворение и поляризационные кривые (ПК) в 5 н. HCl сплавов (С) Cu-Au. На кривых (состав — ЭП) и (состав — э. д. с.) имеются минимумы, соответствующие соединениям $AuCu_3$, Au_2Cu_3, AuCu и Au_3Cu. При анодном растворении С, содержащего 0—30 ат.% Au, при $i = 25$ *ма/см²* в р-р переходит преимущественно Cu; для С, содержащих 60—100% Au, растворенная часть примерно отвечает составу исходного С. Метод измерения ЭП и э. д. с. дает возможность обнаружить хим. соединения на закаленных образцах С более определенно, чем на отожженных. Г. Тедорадзе

28062. Пассивация и депассивация свинцового анода в концентрированных кремнефтористоводородной, хлорной и борофтористоводородной кислотах. Никифорова М. М., Иофа З. А., Докл. АН СССР, 1957, 115, № 6, 1131—1134

Найдено, что при постоянной т-ре в к-те данной конц-ии Pb-анод остается активным и мало поляризуется, если анодная плотность тока (i_a) не превышает определенной крит. величины. Время, после истечения которого анод пассивируется (t_p), связано с i_a известным ур-нием: $\lg t_p = A - B \lg i_a$. Снижение т-ры сильно уменьшает величину i_a, при которой анод пассивируется за тот же срок; при большом снижении конц-ии к-ты эта величина i_a заметно увеличивается. Перемешивание увеличивает t_p. После выключения тока потенциал анода быстро спадает до 0,70—0,66 *в* (н. в. э.). Начальная стадия пассивации является диффузионным процессом. В результате увеличения конц-ии Pb^{2+} у поверхности электрода образуется пористый фазовый слой Pb-соли данной к-ты, переходящий при возрастании i_a в слой PbO_2. Депассивация представляет собой разряд короткозамкнутого элемента PbO_2 | к-та | Pb. Г. Тедорадзе

28063. Теплоты активации в электродных процессах. Разряд иона гидроксония по механизму электрохимической десорбции. Конуэй, Бокрис (Heats of activation in electrode processes. The electrochemical desorption mechanism of the discharge of hydroxonium ions. Conway B. E., Bockris J. O'M.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 10, 1124—1136 (англ.)

Рассчитаны изменения теплосодержания (ΔH) для р-ции $H_3O^+ + H(адс.) + e = H_2O + H_2$ (А) на Ni, Cu, W, Hg и произведен полуколич. расчет потенциальных кривых для р-ции А на этих металлах; получены соответствующие величины теплот активации (ΔH_0^*) на этих металлах: 16,0; 11,5; 6,5; 2,0 *ккал/моль*. Эти величины ΔH_0 удовлетворительно согласуются с эксперим. данными для всех металлов, кроме Hg. С ростом теплоты адсорбции атомарного H ΔH_0 растет и, следовательно, ток обмена уменьшается (РЖХим, 1957, 22505; 1958, 7305), в то время как при выделении H_2 по р-ции $H_3O + e = H(адс.)$ (Б) должен был бы наблюдаться обратный эффект. Сделана попытка объяснить тот факт, что на Ni, Cu и W коэф. электролитич. разделения изотопов H_2 и D_2 в 2—3 раза превосходит таковой для Hg, на которой H_2 выделяется по схеме Б. Г. Тедорадзе

28064. Изучение механизма и кинетики электрохимического окисления водорода методом анодной полярографии на Pt-электроде. Розенталь К. И.,

Веселовский В. И., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 8, 1732—1739 (рез. англ.)

Исследован механизм р-ции ионизации водорода (РИВ) на Pt методом измерения анодных полярографич. кривых (ПК) (РЖХим, 1954, 35690) на вращающихся дисковом и игольчатом Pt-электродах в 1 н. $HClO_4$ (I), H_2SO_4 (II) и NaOH (III). На ПК в I различаются 2 области (отрицательнее и положительнее 0,9 *в*) с максимумами тока M_1 и M_2, причем $M_1 > M_2$. Предварительная катодная поляризация Pt приводит к резкому уменьшению M_1 и небольшому падению M_2; предварительная анодная обработка Pt, особенно длительная, способствует ее активации — M_1 и M_2 возрастают. При увеличении скорости наложения потенциала от 4 до 32 *мв/сек* происходит постепенное расширение областей M_1 и M_2 по потенциалам (E), рост M_1 и M_2 и сдвиг E начала пассивации (E_p) в положительную сторону. На ПК в II, в отличие от I, M_1 переходит в предельный ток (от 0,3 до 0,9 *в*), а M_2 отсутствует. Скорости РИВ в II выше, а E_p положительнее, чем в I. В III ПК имеют больший наклон в начале кривой и характеризуются падением тока до нуля после M_1. Торможение РИВ в первой области E связывается с адсорбцией кислорода на Pt. Предполагается, что во второй области E, наряду с РИВ, возможно окисление H_2 адсорбированным на Pt кислородом.

Г. Флорианович

28065. **Об обильном выделении водорода, которое может сопровождать электролиз растворов хлорида натрия на ртутном катоде. Додеро, Берун** (On the copious evolution of hydrogen which can accompany the electrolysis of solutions of sodium chloride at a mercury cathode. Dodero M., Behroun M.), Proc. Meet Internat. Comm. Electrochem. Thermodyn. and Kinet., 1954, London, 1955, 290—293 (англ.)

Изучалась скорость выделения H_2 на Hg-катоде при электролизе р-ров NaCl в эксперим. условиях, приближающихся к промышленным. Обнаружено обильное выделение H_2 по прошествии некоторого промежутка времени от начала электролиза; длительность этого промежутка уменьшается с возрастанием плотности тока ПТ. Процессу обильного выделения H_2 предшествует образование на поверхности Hg-катода пленки насыщ. амальгамы Na и резкий сдвиг электродного потенциала в отрицательную сторону, что, по мнению авторов, ведет к замедлению процесса разряда ионов Na^+ и к резкому увеличению скорости разряда ионов H^+. Для получения Cl_2, не содержащего H_2, рекомендуется соблюдение условий электролиза, препятствующих образованию пленок насыщ. амальгамы. Na.

Н. Хомутов

28066. **Изменения напряжения на зажимах ячейки и электродных потенциалов с изменением плотности тока в процессе электролиза хлоридов. Валера** (The variations of terminal voltage and electrode potentials with current density during chloride electrolysis. Valera Vivion de. Proc. Roy. Irish Acad., 1957, B58, № 10, pp. 207—236, ill.) (англ.)

Изучался электролиз водн. р-ров NaCl (190 *г/л*) со стальными катодами и угольными анодами при различных плотностях тока I. В спокойном и в перемешиваемом электролитах при разной продолжительности электролиза и при различных pH (близких к нейтральным) измерялись напряжения на зажимах ячеек V, катодные и анодные потенциалы E_a и сопротивление электролита в ячейке. Наблюдаемые значения E могут быть выражены в виде суммы перенапряжений на аноде и катоде, омич. падения напряжения в ячейке и некоторого постоянного члена. Сделан вывод, что при электролизе NaCl потенциал угольного анода обусловлен процессом разряда ионов OH^- и лишь при очень низких I анод ведет себя, как хлорный электрод (РЖХим, 1955, 1876; 1957, 3956).

Н. Хомутов

28067. **О соотношении между спектральными и электрохимическими характеристиками при восстановлении нитросоединений. Горбачев С. В., Белевский С. Ф.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 7, 1656—1658

Для солянокислых (0,025 н.) водно-спиртовых р-ров (0,1 *М*) нитробензола, *п*-нитротолуола, *м*-нитрофенола, *о*-нитрофенола, *м*-нитроанилина, *п*-нитроанилина и нитрометана изучались УФ-спектры поглощения и определялись потенциалы восстановления π на Sn- и Cu-катодах. Из спектров определены энергии E длинноволновой границы полосы поглощения и сопоставлены с π на Sn-катоде при $i = 1$ *ма/см²* и на Cu-катоде при $i = 6{,}0$ *ма/см²*. В вышеприведенном ряду в-в E уменьшаются, а π возрастают от нитробензола к *п*-нитроанилину. Зависимости E от π, как правило, линейны для обоих катодов. Существование линейной зависимости (E, π), по мнению авторов, обусловлено наличием сходства в механизмах р-ций электровосстановления и фотовосстановления нитросоединений.

Н. Хомутов

28068. **Осциллографическое исследование анодного окисления метанола. Павела** (An oscillographic study of the anodic oxidation of methanol. Pavela T. O.), Suomen kem., 1957, 30, № 9, B152—B155 (англ.)

Осциллографич. методом исследовано окисление CH_3OH в 1 н. NaOH при 20° на Pt-, Au- и Ni-анодах при i 1—20 *ма/см²*. Зависимость (φ, lg i) характеризуется прямой линией с коэф. наклона 0,13 *в*. Предполагается, что анодное окисление CH_3OH сопровождается переносом протона.

Е. Гальперин

28069. **Анодное растворение тория в солевых расплавах. Юшина Л. Д., Смирнов М. В.**, Докл. АН СССР, 1957, 115, № 5, 949—952

Металлический Th поляризовали анодно в эквимольной смеси NaCl — KCl при заданной D_A ($2 \cdot 10^{-3}$—8 *а/см²*) и т-ре 710 и 815° в течение 3—4 сек. и его потенциал (П) измеряли относительно Cl_2-электрода. При $D_A < 0{,}05$ *а/см²* П мало меняется с D_A; при $D_A = 0{,}05 - 1$ *а/см²* П линейно возрастает с lg D_A (коэф. наклона при 710 и 815° равны соответственно 95 и 105 *мв*), поскольку начинает сказываться диффузия ионов Th и подавляется р-ция вытеснения и восстановления ионов щел. металла металлическим Th. При $D_A = 1 - 4$ *а/см²* поляризационные кривые отклоняются в сторону положительных П, а при более высоких D_A П не меняется с D_A, так как конц-ия хлорида Th в прианодном слое расплава приближается к 100% и П достигает величины, близкой к равновесному значению.

Б. Лепинских

28070. **Поведение углеродистого анода при электролизе криолит-глиноземных расплавов. Антипин Л. Н., Дудырев В. К.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 9, 2032—2035

Изучался механизм анодного окисления углеродистого электрода в зависимости от плотности тока I. В графитовом стакане — катоде — расплавлялся электролит (42% NaF; 55% AlF_3; 3% Al_2O_3), в который погружалась графитовая пробирка — анод — с графитовым стержнем — электродом сравнения (ЭС). Между ЭС и внутренней стороной пробирки производились замеры потенциала E при различных I. Отмечается ступенчатый характер процессов, протекающих на аноде (РЖХим, 1955, 31338). При увеличении I до 0,1 *а/см²* φ диффузионной стороны пробирки не меняется, так как весь O_2, разряжающийся на ее поляризационной стороне, расходуется на образование поверхностных соединений. При $I = 0{,}1$—$0{,}3$ *а/см²* про-

исходит увеличение E на диффузионной стороне и наблюдается рост линейных размеров анода. При $I = 0{,}3$ *а/см²* начинается образование CO_2, а кол-во диффундирующего O_2 сокращается до нуля.

Б. Лепинских

28071. О механизме электролитического выпрямления. Смит (On the mechanism of electrolytic rectification. Smith Archibald W.), Canad. J. Phys., 1957, 35, № 9, 1151—1155 (англ.)

Описаны выпрямляющие свойства Al-электрода, покрытого Al_2O_3, в р-ре $H_3BO_3 + NH_4OH$. Ток в пропускном направлении зависит от напряжения экспоненциально, в запорном — линейно. Автор считает, что выпрямляющее действие локализовано на границе раздела электролит/окисел; последний рассматривается как изолятор с большой шириной запретной зоны. В пропускном направлении ток переносится дырками, инжектируемыми в валентную зону окисла при разряде ионов H_3O^+; в запорном — электронами, инжектируемыми в зону проводимости при разряде ионов OH^- (или анионов). Рассматриваемое явление потвергнуто поликоличественному анализу на основе представлений теории замедленного разряда.

Ю. Плесков

28072. Влияние введения Li в положительные пластины Ni-аккумуляторов. Сангхи, Уинн-Джонс (Effect of introducing Li in the positive plates of Ni-accumulators. Sanghi Indra, Wynne-Jones W. F. K.), J.Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 8, B-376—B-377 (англ.)

В Ni-Fe-аккумуляторе с положительными электродами, спрессованными из порошка окислов Ni, прокаленного при 600—700° и содержащего 1—10 ат.% Li, происходит бурное газовыделение, и аккумулятор прекращает отдачу тока даже после длительной подзарядки разными режимами. Такое влияние Li^+ авторы объясняют тем, что в применяемой смеси Ni содержится в основном в виде NiO и является электрохимически неактивным. Спекшиеся негидратированные окислы Ni обладают электронной проводимостью, в то время как электрохим. окисление низших гидратированных окислов Ni является ионопроводящим процессом.

В. Левинсон

28073. Исследование обратимых и необратимых процессов на капельном Hg-электроде. V. Тиамин. Санчо, Сальмерон (Estudios de procesos reversibles e irreversibles en el electrodo de gotas. V. Tiamina. Sancho J., Salmerón P.), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1957, **B53**, № 2, 117—128 (исп.; рез. англ.)

Исследовано полярографич. поведение тиамина (I) в 0,1 н. KCl (II), 0,1 н. NaCl (III), а также в нейтр. и щел. буферных р-рах. I при pH > 8 дает анодную (АВ) и катодную (КВ) диффузионные волны с близкими $E_{1/2}$ и в некоторых условиях также смешанные анодно-катодные волны (АКВ). При окислении O_2 слабощел. р-ра I АВ не изменяется, КВ возрастает, стремясь к пределу. В сильнощел. среде КВ не изменяется в присутствии O_2. КВ в II и III, а также АКВ в слабощел. р-рах могут быть использованы для аналитич. определений I вплоть до конц-ий $> 2 \cdot 10^{-4}$ *M*. Осциллографич. полярограммы (РЖХим, 1957, 42691) указывают на обратимость АВ в слабощел. р-рах ($E_{1/2} = -0{,}17$ *в*) и на необратимость АКВ и КВ в разных средах. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 35500.

С. Майрановский

28074. Новый метод снятия производных полярограмм. Паулик, Прост (Eine neue Methode zur Derivation von Polarogrammen. Paulik J., Proszt J.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1956, 9, № 1—4, 161—169 (нем.; рез. англ.)

Разработан новый способ снятия производных полярограмм (ПП), основанный на том, что ток, протекающий в полярографич. цепи при равномерном изменении прилагаемого к ячейке напряжения, проходит через первичную обмотку трансформатора; при этом через вторичную обмотку, соединенную с регистрирующим гальванометром, протекает ток, пропорциональный производной по времени (или по напряжению) тока в основной цепи. Отмечено, что этот способ дает строго симметричные ПП. Высоты ПП хорошо воспроизводимы и пропорциональны конц-иям деполяризатора. Потенциал пика ПП точно совпадает с $E_{1/2}$ обычных волн.

С. Майрановский

28075. Полярографические исследования металлических комплексов. III. Определение последовательных констант нестойкости многоядерных комплексов из полярографических данных. Янь Цзиминь (Yen Chi-min), Бэйцзин дасюэ сюэбао Цзыжань кэсюэ, Acta Scient. natur. Univ. pekinensis, 1957, 3, № 3, 351—355 (кит.; рез. англ.)

Выведено ур-ние, позволяющее определять константы нестойкости комплексов (K_{pq}) при постоянной ионной силе по сдвигу $E_{1/2}$ волны комплексного иона по сравнению с $E_{1/2}$ простого иона-комплексообразователя. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 63291.

С. Майрановский

28076. Полярографическое исследование явления кетоенольной изомерии на примере ацетонилацетона. Витяева С. И., Маркман А. Л., УзССР Фанлар Акад. докладлари, Докл. АН УзССР, 1957, № 8, 33—36

Для объяснения появления двух волн у ацетонилацетона (РЖХим, 1958, 13916) проведено его полярографич. исследование после облучения светом ртутно-кварцевой лампы. Предполагается, что 1-я волна отвечает восстановлению кетонной формы, а 2-я — енольной. В ходе облучения i_d 1-й волны падает, а i_d 2-й — возрастает. После облучения р-ра постепенно восстанавливается первоначальное равновесие кетонной и енольной форм. Вычислена константа скорости р-ции превращения енольной формы в кетонную ($k = 0{,}186$).

Н. Малогина

28077. Полярография 2,2-динитропропана. Сток (The polarography of 2:2-dinitropropane. Stock John T.), J. Chem. Soc., 1957, Nov., 4532—4536 (англ.)

Изучено полярографич. поведение 2,2-динитропропана (I) в буферных водно-этаноловых (80% C_2H_5OH) р-рах с постоянной ионной силой при pH 1—12, а также в 0,1 н. NaOH. Во всех р-рах I дает волну (B_1) без максимумов. В кислых р-рах появляется 2-я размытая волна (B_2). При постоянном E (—0,55 *в* по насыщ. к. э.) высота B_1 линейно зависит от конц-ии I в пределах 10^{-5}—10^{-3} *M*. В кислых р-рах высота B_1 заметно зависит от pH, в щел. р-рах — не зависит. При pH 8—12 $E_{1/2} = -0{,}4$ *в* и сдвигается в анодную сторону с уменьшением pH. Показано, что в щел. р-рах B_1 соответствует двухэлектронному процессу, причем восстановление I происходит по электронному механизму, а продуктами являются $(CH_3)_2CNO_2^-$ и NO_2^-. B_2 связана с трехэлектронным процессом восстановления NO_2^-.

Г. Тедорадзе

28078. Исследования полярографической реакции на белки. Калоус (Erfahrungen über die polarographische Eiweissreaktion. Kalous V.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1956, 9, № 1—4, 301—310 (нем.; рез. англ.)

Исследованы полярографич. методом (ПМ) по р-ции Брдички и электрофоретич. методом (ЭМ) в-ва, остающиеся в фильтрате после обработки сыворотки крови сульфосалициловой к-той (I). Все 3 в-ва, обнаружен-

ные ЭМ, дают каталитич. волны водорода (КВВ) в аммиачном р-ре Co(3+); высота КВВ максимальна при очень малых и очень высоких конц-иях I. Показано, что ПМ (по зависимости высоты КВВ от конц-ии солей) легко установить кривые высаливания. При исследовании КВВ, вызываемых цистином (II), найдено, что при высоких конц-иях II в р-ре Co(3+) на полярограммах появляется новая волна, приписанная восстановлению комплекса Co(3+) с II.

С. Майрановский

28079. **Применение полярографического метода с использованием твердых неподвижных микроэлектродов с целью подбора эффективных электродов для частичной гидрогенизации тройной связи.** Като, Сакума (Kato Jiro, Sakuma Masatoshi), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 3, 126—131, E-28—E-29 (японск.; рез. англ.)

С целью нахождения условий и материала катода для электролитич. получения из 2-бутин-1,4-диола (I) продукта его частичного гидрирования 2-бутен-1,4-диола (II) без примеси бутандиола исследовано поведение р-ров I и II в 2%-ном KOH в атмосфере N_2 на неподвижных микроэлектродах — катодах (К) в форме проволочки длиной 2 *мм* и диам. 0,2—0,5 *мм*. Кривые (*i*, *E*) снимались для установившихся значений тока. I и II не восстанавливаются на капельном Hg-электроде ни в буферных р-рах, ни в р-рах четвертичных аммониевых солей, а также на К из Ni, Fe и Pb. На Pt и Pd К получены волны I и II (при разных *E*); эти К пригодны для получения II путем электролиза при заданном ***E***. На Ag и Cu восстанавливается лишь I; поэтому перечисленные К наиболее пригодны для получения II.

С. Майрановский

28080. **Тихие разряды и химические реакции. I.** Судзуки, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1956, 24, № 5, 207—211 (японск.)

Обзор работ по электросинтезу O_3 в тихом электрич. разряде. Сообщаются конструктивные и эксплуатационные характеристики некоторых типов промышленных озонаторов и дается их краткое описание. Приводятся данные о конц-ии получаемого O_3 и о затратах электроэнергии на 1 *кг* O_3, получаемого из воздуха и из O_2. Библ. 9 назв.

Ю. Емельянов

28081. **Энергетические соотношения при пробое газов.** **Воробьев А. А., Калганов А. Ф.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 7, 1455—1458 (рез. англ.)

Из сопоставления электрич. прочности 7 групп газов (1) Cl_2, Br_2, J_2; 2) HCl, HBr, HJ; 3) CH_3Cl, CH_3Br, CH_3J; 4) C_2H_5Cl, C_2H_5Br, C_2H_5J; 5) C_5H_{12}, C_6H_{14}; 6) CF_4, $CClF_3$, CCl_2F_2, CCl_3F; 7) CF_4, C_2F_6, C_3F_8, C_4F_{10}, C_5F_{12}) с различными физ.-хим. свойствами явствует, что для всех групп газов электрич. прочность растет с увеличением тех характеристик, которые определяют межмолекулярные силы связи в газе (плотность, поляризация и т. д.), и уменьшается с увеличением характеристик, определяющих внутримолекулярные силы связи (термодинамич. потенциал, энергия диссоциации и др.).

Ю. Емельянов

28082. **К поведению бензола и его гомологов в положительном столбе тлеющего разряда.** **Крёпелин, Винке, Вильдт** (Zum Verhalten von Benzol und seinen Homologen in der positiven Säule der Glimmentladung. Kroepelin H., Wienke K., Wildt A.), Z. Naturforsch., 1957, **12a**, № 9, 752 (нем.)

Изучалась зависимость интенсивностей некоторых линий УФ-спектров излучения и поглощения плазмы тлеющего разряда в парах бензола (I), толуола (II) и этилбензола (III) от силы разрядного тока *i*. Уже при малых *i* сильно уменьшается поглощение, причем чем длиннее боковая цепь молекул паров, тем быстрее происходит уменьшение. Относительная интенсивность некоторых линий испускания с ростом *i* проходит через максимум. Масс-спектрометрич. анализом в продуктах разложения I найдены (в об.%): CH_4 2,3; C_2H_4 8,6; C_2H_2 23,8; C_3H_6 4,2; C_3H_4 5,1; C_4H_2 2,3; I 50,5; II 3,2; в продуктах разложения II найдены: CH_4, C_2H_4, C_2H_2, C_3H_4, C_3H_6, C_4H_2, бутилен C_4H_8, I, II и III.

Ю. Емельянов

28083. **Модельное исследование образования органических соединений в атмосферах простых газов при электрическом разряде.** **Хейнс, Вальтер, Мейер** (Modelluntersuchungen zur Bildung organischer Verbindungen in Atmosphären einfacher Gase durch elektrische Entladungen. Heyns Kurt, Walter Wolfgang, Meyer Ernst), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 14, 385—389 (нем.)

Путем изучения продуктов р-ций, протекающих под влиянием искрового разряда в циркуляционной системе, содержащей смесь газов различного состава (предположительно похожих на состав газов первичной атмосферы (А) Земли), выяснено, что образование аминокислот происходит только при наличии в исходном газе значительных кол-в CH_4 и NH_3. Хроматографич. анализом обнаружены: α-аланин, β-аланин, саркозин, α-аминомасляная к-та, глицин и др. В присутствии добавок H_2S кроме упомянутых аминокислот в реакционной смеси содержатся также в-ва, содержащие гуанидиновую группу. Авторы приходят к выводу, что ко времени, когда в А Земли образовывались органич. молекулы, А должна была обладать восстановительными свойствами.

Ю. Емельянов

28084 К. **Руководство к лабораторным занятиям по теоретической электрохимии. (Для техн. вузов). [В 2-х ч.]. Ч. I. Левин А. И., Помосов А. В., Укше Е. А.** Уральский политехн. ин-т. Свердловск, 1957, 143 стр., илл.

28085 Д. **Механизм электровосстановления хромовой кислоты.** **Усачев Д. П.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1957

См. также: Электроосаждение металлов 27713, 29468, 29479—29481, 29483, 29488, 29509, 29511. Коррозия 29137, 29139, 29140—29143, 29145. Полярография 28205, 28389, 28390, 28422, 28423, 28439, 28483, 28523. Хим. источники тока 29499, 29501. Электропроводность 28129, 28140, 28205, 28036. Методика электрохим. 28130, 28160, 28204, 27945, 28448, 28497. Газовая электрохимия 27939, 27940, 27991. Электрохимия расплавов 28160

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор *Н. А. Фукс*

28086. **Механизм адгезии. I, II.** **Канамару,** Кобунси, 1957, 6, № 62, 247—251; № 63, 285—289 (японск.)

Обзор. Библ. 26 назв.

28087. **Дальнейшее развитие теории резиновой мембраны и уравнение Лапласа.** **Фьюлон** (Some further results on the rubber membrane theory and Laplace's equation. Fulop W.), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 11, 453—454 (англ.)

В развитие работы, опубликованной ранее (РЖХим, 1956, 13088) показано, что в случае осесимметричной формы мембраны (М) теория малых отклонений в предположении постоянного результирующего натяжения М не может объяснить ни пропорциональности между изгибающей силой и деформацией М, ни строгой применимости ур-ния Лапласа к форме М.

Оба эти факта вполне объяснимы на основе измененной автором теории. Опыты подтверждают наличие упомянутой выше пропорциональности также в случае асимметрич. формы М. По резюме автора

28088. **Определение свободной поверхностной энергии хлорида натрия. Зеггерен, Бенсон** (A dermination of the surface free energy of sodium chloride. Zeggeren F. van, Benson G. C.), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 10, 1150—1156 (англ.)

Выведено общее ур-ние для расчета свободной поверхностной энергии σ по увеличению растворимости в-ва при уменьшении размера частиц: $(2/3)\,\sigma A = (RT / M) \ln (a_F / a_B)$ (1), где A — уд. поверхность мелких чассиц, a_F и a_B — активности в-ва в р-ре, насыщенном относительно мелких частиц и крупных кусков, R — газовая постоянная, T — абс. т-ра, M — мол. вес в-ва. Если в-во полностью диссоциирует в р-ре, и одна молекула его дает ν ионов, то ур-ние (1) переходит в $(2/3)\,\sigma A = (\nu RT / M) \ln [cy_{\pm})_F / (cy_{\pm})_B]$ (2), где c — конц-ии и $y_{\pm}$ — средние коэф. активности. Кондуктометрич. методом измерена растворимость в абс. этаноле при 25° ряда препаратов тонкого порошка NaCl, полученного электростатич. осаждением дыма NaCl (РЖХим, 1957, 60293). Для порошка растворимость значительно выше, чем для крупных кусков соли, при $A = 42{,}5$ *м²/г* отношение c_F / c_B достигает 1,0671. В согласии с ур-нием (2) $\lg (c_F / c_B)$ линейно растет с A. Рассчитанная по (2) величина $\sigma = 171 \pm 12$ *эрг/см²*. Пользуясь определенным ранее (РЖХим, 1957, 26350) значением поверхностной энтальпии, авторы рассчитали величину поверхностной энтропии NaCl при 298°К 0,35 *эрг/град·см²*. См. также РЖХим, 1957, 25885, 26349. И. Слоним

28089. **Тензиметрическое исследование уменьшения смачиваемости кварца водой в присутствии бромида лаурилтриметиламмония. Применение тензиметрического метода к флотации кварца олеатом бария. Гуасталла** (Étude tensiométrique du démouillage du quartz par le bromure de lauryl-triméthylammonium. Application de la méthode à la flottation du quartz par l'oléate de baryum. Guastalla Lina), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 18, 1314—1316 (франц.)

При помощи описанного ранее (РЖХим, 1955, 34163) тензиметра установлена полная аналогия между гидрофобизацией кварца и стекла под действием бромида лаурилтриметиламмония. Этим же методом изучена гидрофобизация кварца олеатом Ва при различных pH и конц-иях добавленного $BaCl_2$. По мнению автора, тензиметрич. метод изучения флотируемости более точен и быстр, чем метод измерения краевых углов. Н. Фукс

28090. **Электронографическое исследование монослоев, образующихся при отступании раствора. Чапман, Тейбор** (An electron diffraction study of retracted monolayers. Chapman J. A., Tabor D.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A242**, № 1228, 96—107 (англ.)

Методом дифракции электронов исследована структура монослоев длинноцепочечных молекул на поверхности свежеобразованных испарением в вакууме тонких слоев металлов (Pt, Ag, Cu, Fe). Монослои (МС) жирных к-т (I) $C_nH_{2n+1}COOH$, где $n = 7$—45, октадециламина (II), октадецилового спирта (III) и перфторкаприновой к-ты $C_9F_{19}COOH$ получались на подкладке — адсорбцией из отступающего р-ра в неводн. р-рителе или из расплава этих в-в (Zisman, J. Coll. Sci., 1947, 2, 563). На химически инертных Pt и Ag полярные группы молекул I, независимо от их размеров, упакованы в МС так же, как и в β-полиморфной форме объемных кристаллов, углеводородные же цепи ориентируются не наклонно, а перпендикулярно к подкладке, что отвечает площади 21,3 Å² на молекулу. На реакционно-активных Cu и Fe в слоях, образующихся на поверхности металлич. мыл, цепи упаковываются более плотно, чем на Pt и Ag. То же имеет место и в МС II и III с полярными группами меньших размеров на всех металлах. С повышением т-ры упорядоченное расположение молекул в МС I нарушается и практически исчезает при т-рах, близких к т-рам плавления соответствующих к-т или мыл в объеме. Эти изменения обратимы, так как при охлаждении дифракционная картина возникает вновь. А. Таубман

28091. **Уравнение состояния монослоев лецитина. Хедж** (An equation of state for lecithin monolayers. Hedge D. G.), J. Colloid Sci., 1957, **12**, № 4, 417—418 (англ.)

Путем преобразования ур-ния состояния монослоев (РЖХим, 1956, 18916) $\pi - E_r - A\,(dE_r / dA) + (kT / c_s)\,(dc_s / dA) = 0$, где π — поверхностное давление, E_r — энергия когезии, A — площадь в слое на молекулу и c_s — поверхностная конц-ия, выведено ур-ние в форме: $(\pi + a / A^2)(A - A_0) = kT$ (1), в котором $a / A^2 = E_r$ и A_0 — собственная площадь молекул. Ур-ние (1) удовлетворительно описывает свойства монослоев лецитина, что следует из постоянства величины a в широком интервале значений A. А. Таубман

28092. **Статистическая механика гибких высокополимеров на поверхностях. Фриш, Симха** (Statistical mechanics of flexible high polymers at surfaces. Frisch H. L., Simha Robert), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 3, 702—706 (англ.)

Выведены изотерма мономолекулярной адсорбции и ур-ние состояния монослоя на жидкой поверхности раздела. Как и ранее (РЖХим, 1955, 48677), полное кол-во действительно адсорбированных сегментов в каждой цепочке заменяется на среднюю величину, пропорциональную квадратному корню из степени полимеризации и зависящую от гибкости цепочек. Такой подход значительно упрощает проблему и в то же время позволяет устранить имевшую ранее место переоценку кол-ва возможных конфигураций на поверхности. В первую очередь это отражается на результатах для умеренной адсорбции и приводит к ожидаемым предельным законам. Изотермы существенно отличаются от лэнгмюровских, однако не в такой степени, как для жестких макромолекул с той же длиной цепи. Рассчитано изменение $\Delta\sigma$ поверхностного натяжения (по сравнению с чистым р-рителем) в функции полной конц-ии, мол. веса M и активности р-рителя. $\Delta\sigma$ весьма малы, хотя и измеримы. При сильной адсорбции $\Delta\sigma < 0$ и возрастает по абс. величине с M. С. Френкель

28093. **Влияние температуры на способность мономолекулярных слоев снижать испарение. Рамдас, Нарасимхан** (Effect of temperature on the efficiency of monomolecular films in suppressing evaporation. Ramdas L. A., Narasimhan S.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **16A**, № 8, 357—358 (англ.)

Определено кол-во воды, испаряющейся при разных т-рах с чистой поверхности и поверхности, покрытой монослоем цетилового спирта. Показано, что влияние монослоя при повышенных т-рах проявляется слабее. Снижение скорости испарения равно 60% при 20° и 13% при 60°. А. Таубман

28094. **Адсорбция лаурилсульфата натрия и лаурилового спирта на поверхности раздела воздух—**

жидкость. **Вильсон, Эпстейн, Росс** (The adsorption of sodium lauryl sulfate and lauryl alcohol at the air-liquid interface. Wilson A., Epstein M. B., Ross John), J. Colloid Sci., 1957, 12, № 4, 345—355 (англ.)

Изучено изменение конц-ии водн. р-ров лаурилсульфата Na (I) и лаурилового спирта (II) при образовании из них пены с большой суммарной поверхностью. Кол-во I, адсорбируемое на поверхности раздела воздух — р-р, растет с увеличением конц-ии I, достигает $4{,}06 \cdot 10^{-10}$ *моль/см²* при крит. конц-ии мицеллообразования, а затем остается постоянным. Максим. адсорбция I соответствует площади на молекулу 40Å², т. е. вдвое большей, чем в конденсированном монослое. При адсорбции I pH не изменяется и гидролиз I, по-видимому, не происходит. В системе I+II + H_2O кол-во адсорбируемого II $4 \cdot 10^{-10}$ *моль/см²* и одинаково при т-рах выше и ниже т-ры перехода от медленного дренажа пены к быстрому. Для поддержания медленной скорости дренажа пены достаточно адсорбции монослоя I и II. И. Слоним

28095. **О роли неоднородности поверхности при адсорбции и ионизации натрия и лития на вольфраме.** **Романов А. М., Стародубцев С. В.,** УзССР Фанлар Акад. ахбороти. Физ.-матем. фанлари сер., Изв. АН УзССР. Сер. физ.-матем. н., 1957, № 3, 11—26 (рез. узб.)

Исходя из представления о поверхности W как о наборе пятен, различающихся структурой и эмиссионными постоянными, по известным ф-лам и графикам Ричардсона вычислены доли тока электронной эмиссии (ЭЭ) для шести возможных типов сложных пятнистых поверхностей, отвечающих трем наборам пятен. Результаты сравнены с литературными данными по эмиссионным постоянным W, полученным при измерении термоэлектронной, фотоэлектрич. и автоэлектронной эмиссии. Обсужден вопрос об ионизации адатомов Na и Li на W. Показано, что статистич. веса пятен с данной работой выхода φ неодинаковы при ЭЭ и ионной эмиссии (ИЭ) с неоднородной поверхности, что позволяет путем сравнения результатов измерения ЭЭ и ИЭ количественно оценивать характер неоднородности поверхности и истинную φ пятен. Вычислены энергии адсорбции Na на разных участках различных граней W, рассмотрена поверхностная диффузия Na и Li на W и показано, что неоднородность поверхности W проявляется по-разному в отношении адсорбции и ионизации Na и Li. На основании кристаллогеометрич. соображений сделан вывод, что на гранях (110) и (100) W возможно образование конц. когерентных пленок адатомов, причем пленка на грани (100) гораздо более устойчива, что подтверждается литературными эксперим. данными, полученными с помощью электронных проекторов. См. также РЖХим, 1958, 3999. З. Высоцкий

28096. **Механизм хемосорбции водорода на никеле. II.** **Ли, Сабатка, Селвуд** (The mechanism of chemisorption: hydrogen on nickel. II. Lee Edward L., Sabatka Jean A., Selwood P. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5391—5397 (англ.)

Продолжено (часть I, РЖХим, 1957, 26359) изучение изменения намагниченности σ/σ_0 при адсорбции H_2 на различных образцах катализаторов $Ni\text{-}SiO_2$ с разным содержанием Ni. Определена воспроизводимость изотермы σ/σ_0 при адсорбции H_2, вычислена теплота адсорбции q по изменению σ/σ_0 выяснена природа медленного поглощения, следующего за быстрой адсорбцией H_2, и изучен гидридный эффект при низких т-рах. С ростом заполнения поверхности θ наблюдалось линейное падение σ/σ_0 вследствие заполнения d-полосы Ni. Отклонение от линейной зависимости при $p \to 1$ *атм* приписано медленной сорбции H_2. Значения $\Delta\sigma/\sigma$, рассчитанные по ф-ле $\Delta\sigma/\sigma = \pm n/0{,}6N$, где n — число атомов Ni на поверхности, N — их общее число, сопоставлялись с опытными величинами, полученными при $\theta = 1$. Колич. расхождение обусловлено не только отклонением от истинной ковалентной связи Ni-H, но существенной долей малых частиц, неферромагнитных при комнатной т-ре, а также разбавлением ферромагнитного Ni диамагнитным H_2. Поэтому никакого простого соотношения между типом связи и σ/σ_0 обнаружить нельзя. На основании того факта, что в момент контакта H_2 с поверхностью Ni происходит резкая избыточная потеря σ/σ_0, приписываемая нагреванию образца за счет выделения тепла, были вычислены q, равные 35—45 *ккал/моль* при $\theta = 0$ и линейно падающие до $q = 0$ при $\theta = 1$. Хемосорбция H_2 протекает даже тогда, когда $q = 0$, так как σ/σ_0 при этом продолжает уменьшаться. Медленное поглощение H_2 при малых θ является также истинной хемосорбцией; в области больших при медленном процессе σ/σ_0 не изменяется, очевидно, вследствие того, что H_2 хемосорбируется на малых, менее доступных частицах. Подтверждено образование при адсорбции H_2 на поверхности Ni при 20° K гидрид-ионов, поскольку вместо ожидаемого падения происходит увеличение σ/σ; кроме того, адсорбируемость H_2 уменьшается примерно вдвое вследствие больших размеров гидрид-ионов. Ю. Эльтеков

28097. **Исследование хемосорбции окиси углерода на родии с помощью инфракрасной спектроскопии.** **Ян, Гарленд** (Infrared studies of carbon monoxide chemisorbed on rhodium. Yang Andrew C., Garland Carl W.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 11, 1504—1512 (англ.)

В интервале 1700—400 $см^{-1}$ с применением призмы из CaF_2 сняты ИК-спектры CO, хемосорбированной на Rh, нанесенном в кол-ве от 2 до 16 вес.% на непористый высокодисперсный (90 $м^2/г$ по БЭТ) порошок Al_2O_3 из водн. р-ра $RhCl_3$ и восстановленном с помощью H_2 при ~ 200 и $\sim 400°$; изучена зависимость спектров от степени покрытия при адсорбции и десорбции CO. Этим же методом исследованы р-ции хемосорбированной CO с O_2, H_2 и H_2O. Сделан вывод, что в зависимости от содержания Rh на носителе и его обработки и, следовательно, от степени дисперсности его частиц могут образоваться 3 типа поверхностных соединений: 1) 2 молекулы CO связываются с одним поверхностным атомом Rh, 2) 1 молекула CO связана с одним атомом Rh и 3) мостикообразная связь 1 молекулы CO с 2 соседними атомами Rh, каждый из которых связан еще с 1 молекулой CO. Изменения спектров при р-циях CO с O_2, H_2 и H_2O объяснены с помощью этих трех структур, а при десорбции CO — р-цией диспропорционирования с образованием CO_2 и поверхностного карбида Rh (см. также РЖХим, 1957, 30180). З. Высоцкий

28098. **Образование аргон-ксеноновых слоев на графитизированной саже при 65—80° K.** **Пренцлов, Халси** (Argon-xenon layer formation on graphitized carbon black from 65 to 80° K. Prenzlow C. F., Halsey G. D., Jr), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 9, 1158—1165 (англ.)

Изотермы адсорбции Ar на чистой поверхности графитизированной сажи P-33 (2700) и на той же поверхности, покрытой 1 или 6 слоями предварительно адсорбированного Xe, измерены при 70—80° K методом, описанным ранее (РЖХим, 1955, 23389). Рассчитанные дифференциальные величины теплоты и энтропии адсорбции указывают на аналогию адсорбции во 2-м слое на чистой поверхности и в 1-м слое на монослое Xe. Связь с поверхностью несколько больше при адсорбции 2-го слоя Ar на слое Ar, чем на слое Xe. Увеличение числа предварительно адсорби-

рованных слоев Xe не позволяет получить ясно выраженные слои Ar. Хотя понижение т-ры усиливает ступенчатый характер изотерм, спец. опыты при 64,5° K не смогли обнаружить вертикального скачка на изотермах N_2, O_2 и Ar. К изученной системе нельзя применить модель двумерного кристалла (РЖХим 1955, 28617). А. Клячко

28099. **Теплота адсорбции паров бензола и гексана на прокаленном и гидратированном кремнеземах. Исирикян А. А., Киселев А. В.,** Докл. АН СССР, 1957, 115, № 2, 343—346

Изучена адсорбция паров бензола (I) и гексана (II) на двух образцах кремнезема (III): исходном, полученном сжиганием кремнийорганич. соединений и затем прокаленном при 800—1000°, и на гидратированном, полученном выдерживанием исходного образца в воде в течение 7 месяцев и высушиванием при 120° (перед опытами оба образца откачивались при 200°). Дифференциальная теплота адсорбции паров II мало чувствительна к изменению степени гидратации поверхности III, в то время как теплота адсорбции I при увеличении конц-ии OH на поверхности от 3,5 до 10,8 μ *моль/м*² увеличилась в средней области заполнения монослоя приблизительно на 1,0 *ккал/моль*, т. е. на 10%. Однако чистая теплота адсорбции увеличилась в этой области в ~ 2 раза. Такое увеличение теплоты адсорбции I в результате гидратации поверхности III авторы приписывают энергии образования π-комплексов между молекулой I и двумя-тремя гидроксилами III. Сделан вывод, что при адсорбции I и II на III основную роль играют неполярные вандер-ваальсовы взаимодействия. При адсорбции I на гидратированном III энергия взаимодействия возрастает за счет образования π-комплексов с III. О. Джигит

28100. **О химическом строении поверхности кварца и силикагеля и ее гидратации. Жданов С. П., Киселев А. В.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 10, 2213—2223 (рез. англ.)

Рассмотрены возможные состояния атомов Si на поверхностях раскола α-кварца (I) и из кристаллохим. представлений вычислены средняя площадь ω, занимаемая группой OH на поверхностях I и силикагеля (II), и максим. число *n* групп OH на единице поверхности I и II; вычисленные ω и *n* хорошо согласуются с определенными в опытах по термич. дегидратации I и II с известными величинами поверхности и по необратимой адсорбции H_2O на II. Сняты изотермы адсорбции паров H_2O и CH_3OH на крупнопористом ($\bar{r} \approx 70$ A, $S \approx 400$ *м²/г*) II, прокаленном в ваккууме при 200—650°, и показано, что с ростом т-ры одновременно с уменьшением *n* значительно снижается адсорбция H_2O, а изотерма из выпуклой становится вогнутой; регидратация II восстанавливает адсорбционные свойства и форму изотермы даже после прокаливания при 650°. В случае CH_3OH влияние дегидратации слабее. Результаты объяснены на основе представления о решающей роли групп OH как активных мест поверхности I и II, на которых в первую очередь адсорбируются молекулы H_2O. З. Высоцкий

28101. **Сорбция паров метилового спирта в широком интервале температур на дегидратирующих катализаторах. Смирнова И. В., Топчиева К. В., Юнгман В. С.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 6, 1337—1344 (рез. англ.)

Методом градуированного капилляра измерена адсорбция паров метилового спирта (I) при —20, 0, 20, 60, 80 и 110° на окиси алюминия (II) и на алюмосиликатном катализаторе (III) состава 50% Al_2O_3, 50% SiO_2. Общая адсорбция паров I и изостерич. теплота адсорбции на III выше, чем на II. Во всем интервале исследованных давлений адсорбционные и десорбционные ветви изотерм не совпадают. Часть I необратимо удерживается поверхностью, очевидно, за счет образования поверхностного хим. соединения. С ростом т-ры общая адсорбция *I* падает, а хемосорбция увеличивается. Доля поверхности, участвующей в хемосорбции, увеличивается с 10% при —20° до 25—28% при 80°. Она одинакова для II и III, но падает при переходе к III состава 30% Al_2O_3, 70% SiO_2 и к силикагелю. При 110° происходит каталитич. разложение I. Предполагается, что образование хим. соединения на поверхности предшествует каталитич. разложению I и что активные центры в хемосорбции и катализе идентичны для II и III. А. Клячко

28102. **Адсорбция паров на стекле пирекс и ее влияние при измерении вириальных коэффициентов. Ботомли, Ривз** (The adsorption of vapours on pyrex glass and its influence in the measurement of virial coefficients. Bottomley G. A., Reeves C. G.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 11, 1455—1461 (англ.)

Методом вытеснения ртутью пара из пирексового сосуда с последующим измерением кол-ва пара, ступенчато десорбируемого из адсорбционного слоя, зажатого ртутью при вытеснении пара, измерена адсорбция бензола, CS_2, CCl_4, циглогексана, диэтилового эфира, C_2H_5Cl и перфторметилциклогексана на стекле пирекс при 10, 22, 35 и 100° в интервале давлений 20—400 *мм* рт. ст. Показано, что при определении вторых вириальных коэф. *B* паров методами прецизионной волюмометрии в неблагоприятных случаях ($B < -1000$ *см³/моль*) следует учитывать адсорбцию паров на стенках измерительных сосудов. Наблюдаемое аномальное поведение CCl_4 объясняется р-цией $4Hg + CCl_4 \rightarrow 2Hg_2Cl_2 + C$ и, следовательно, CCl_4 не может применяться для операций с Hg в приборах из пирекса. З. Высоцкий

28103. **Свободная энергия погружения прессованных порошков в различные жидкости. II. Порошки кремнезема. Ван-Вориз, Крейг, Бартелл** (Free energy of immersion of compressed powders with different liquids. II. Silica powder. Van Voorhis J. J., Craig R. G., Bartell F. E.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 11, 1513—1519 (англ.)

Описанным в части I (РЖХим, 1957, 34085) методом сняты изотермы адсорбции при 26 и 40° паров ряда жидкостей на пористых таблетках (ПТ), спрессованных из аморфного непористого кремнезема фирмы Линде № 2669—95 B. Анализ изотерм адсорбции и десорбции, на которых в ряде случаев имеются петли гистерезиса, показывает, что ПТ не набухают при адсорбции паров жидкостей и ведут себя, как жесткие капиллярно-пористые тела. При больших p/p_S поры целиком заполняются жидкостью вследствие капиллярной конденсации. С помощью ур-ния Гиббса рассчитаны значения свободной энергии погружения Ф, практически не зависящие от уд. поверхности ПТ и давления прессования (900—1800 *атм*). Ф уменьшается в ряду жидкостей: вода, метанол, этанол, 1-пропанол, бензол, толуол, хлороформ, CCl_4, *н*-гептан, *н*-гексан, циклогексан, от 139,5 до 27,5 *эрг/см²* при 26° и близка к Ф силикагеля в тех же жидкостях. Рассчитанные по Ф значения коэф. растекания жидкостей удовлетворительно совпадают с измеренными значениями. Температурный коэф. Ф для воды, метанола, циклогексана и бензола равен —0,406; —0,247; —0,135; —0,158 *эрг/см²град*. По ур-нию БЭТ рассчитаны объемы монослоев, толщины адсорбированных слоев и площади, приходящиеся на молекулу в монослое. Показано, что молекулы спиртов ориентированы перпендикулярно к поверхности, будучи обращены к ней OH-группами; молекулы алифатич. углеводородов, по-видимому, плоско лежат на поверхности. И. Слоним

28104. **Сравнение значений свободной энергии погружения, найденных по измерениям адсорбции на рыхлых и прессованных порошках. Крейг, Ван-Ворис, Бартелл** (Comparison of free energy of immersion values from adsorption measurements on loose and on compressed powders. Craig R. G., Van Voorhis J. J., Bartell F. E.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 11, 1520—1521 (англ.)

Сняты изотермы адсорбции паров 1-пропанола и циклогексана на двух образцах порошкообразного графита и бензола на кремнеземе Линде (см. пред. реф.). Расчет Ф по изотермам адсорбции затрудняется тем, что при больших p/p_S происходит капиллярная конденсация, не приводящая, однако, к полному заполнению пор между частицами порошка. Применение ур-ния, выведенного для непористых тел, дает вследствие этого завышенные значения Ф. Применение ур-ния, выведенного для жестких капиллярнопористых тел, дает заниженные значения Ф и по существу неправомерно, так как при адсорбции объем порошка сокращается. Надежные значения Ф могут быть получены лишь по измерениям адсорбции на пористых таблетках, спрессованных из порошка под большим давлением (см. пред. реф.). И. Слоним

28105. **Адсорбция и десорбция паров воды холоцеллюлозой. Одинцов П. Н.,** LatvPSR Zinātņu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1957, № 8, 79—84 (рез. лат.)

Изучена адсорбция и десорбция водяных паров образцами холоцеллюлозы (I), полученной из еловых опилок по методу Шмидта. Опыты проводились при 20°, в эксикаторах над H_2SO_4 разных конц-ий. Получены изотермы сорбции для воздушно-сухой свежеприготовленной I (снята за 207 суток), для I, предварительно адсорбировавшей и десорбировавшей воду (снята за 688 суток), и др. Показано, что свежая I нестабильна и процесс ее старения выражен более резко, чем у целлюлозы (II). Уд. поверхность I, определенная в разные моменты старения, в 1,7—1,4 раза больше уд. поверхности II. Обнаружено упорное задерживание воды I при 1-й сушке. Изотермы десорбции II, как правило, ниже изотерм адсорбции. Такой аномальный гистерезис вызван, по мнению автора, быстрым старением гемицеллюлоз, их «ороговением». При старении I происходит изменение поликапиллярной системы в сторону сужения наиболее тонких капилляров и уменьшения уд. поверхности. В области низких давлений водяного пара вода присоединяется к I химически. М. Липец

28106. **Кинетика десорбции уксусной кислоты с активированного угля. Товбин М. В., Баглий Т. Г.** (Кінетика десорбції оцтової кислоти з активованого вугілля. Товбін М. В., Баглій Т. Г.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1957, 16, № 15, 31—37 (укр.; рез. русск.)

Изучена кинетика десорбции (Д) уксусной к-ты (I) с двух образцов технич. активированных углей (АУ) с различной емкостью и зольностью 6—8% в зависимости от скорости перемешивания р-ра, исходного содержания I в АУ, т-ры (25—45°), зернения АУ, добавок поверхностноактивного изоамилового спирта. Показано, что Д I с АУ протекает во внутренне-диффузионной области и не вполне подчиняется ур-нию скорости Д, выведенному ранее (РЖХим, 1955, 51631) методом квазистационарных конц-ий для сорбентов с однородной поверхностью: константа k скорости Д закономерно уменьшается со временем. Предполагается, что изменение k, вычисленной по этому ур-нию, может служить мерой неоднородности поверхности АУ. З. З. Высоцкий

28107. **Метод определения максимума адсорбции фосфора почвами по изотерме адсорбции Ленгмюра. Олсен, Ватанабэ** (A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. Olsen Sterling R., Watanabe Frank S.), Soil Sci. Soc. America Proc., 1957, 21, № 2, 144—149 (англ.)

Опыты по адсорбции Р глинусодержащими кислыми и щел. почвами проводились путем встряхивания образцов (5 *г*) с 100 *мл* р-ров K_2HPO_4 разных конц-ий в течение 24 час. при т-ре 24°. Изучена также адсорбция этиленгликоля на двух группах кислых и щел. почв. Данные по адсорбции Р почвами согласуются с ур-нием Ленгмюра лучше, чем с ур-нием Фрейндлиха. М. Липец

28108. **Изучение влияния газов на плотность слоя этилового ксантогената калия на поверхности золота, серебра, меди и их сплавов с применением радиоактивных изотопов. Плаксин И. Н., Зайцева С. П.,** Сб. научн. тр. Моск. ин-та цветн. мет. и золота и ВНИТО цветн. металлургии, 1957, № 26, 21—32

Методом радиоактивного изотопа (S^{35}) изучено влияние O_2, N_2 и H_2 на плотность δ адсорбционного слоя этилксантогената К (I), образованного на поверхности металлов Au, Ag и Cu, и их двойного (80% Au + 20% Ag) и тройного (70% Au + 20% Ag + + 10% Cu) сплавов. При одновременном воздействии газов и I повышение содержания O_2 в р-ре от 2 до 45 *мг/л* приводит к увеличению δ как на чистых металлах, так и на сплавах. Наибольшее возрастание δ (64%) происходит на поверхности Ag, наименьшее (27%) — на поверхности Au. N_2 и H_2 не влияют на адсорбционную способность Au, Ag, Cu и их сплавов. Сделан вывод, что O_2 является активным фактором, способствующим сокращению расхода собирателя во флотационном процессе благодаря повышению δ. М. Липец

28109. **Свойства поверхности осажденного глинозема. I. Приготовление активных образцов и определение изотерм адсорбции азота. II. Старение при комнатной температуре. Гаррис, Синг** (The surface properties of precipitated alumina. I. Preparation of active samples and determination of nitrogen adsorption isotherms. II. Ageing at room temperature. Harris M. R., Sing K. S. W.), J. appl. Chem., 1955, 5, № 5, 223—227; 1957, 7, № 7, 397—401 (англ.)

I. Образцы глинозема (I) с большой уд. поверхностью S получены действием щелочи на р-ры солей Al при pH 5 с последующей промывкой водой и спиртом и высушиванием под вакуумом при комнатной т-ре. Предлагаемая методика позволяет получить I с большей S, чем при обычном активировании нагреванием. Для расчета S по методу БЭТ сняты объемным методом изотермы адсорбции N_2 при —196°. Образцы I с наибольшей S (до 470 *м²/г*) получены из $AlCl_3$ в присутствии ацетатного буфера. С увеличением числа промывок водой или спиртом величина S проходит через максимум. Изучение дифракции рентгеновских лучей указывает на аморфное строение осадков I.

II. Исследовано влияние условий старения осадков I на величину S. Осадки получались смешиванием р-ров $AlCl_3$ и NaOH при постоянных конц-иях и pH, отделялись центрифугированием и промывались трижды водой и один раз спиртом. Продолжительная откачка при комнатной т-ре приводит все образцы к составу $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, но рентгеноанализом не удалось установить структуру гидрата. При старении S достигает максимума при составе $Al_2O_3 \cdot 6H_2O$, после чего начинается постепенное уменьшение S. В вакууме осадки I долго сохраняют практически неизменную величину S. Выдерживание I 28 суток в парах H_2O при относительном давлении 0,7 уменьшает S всех об-

разцов до 60 $м^2/г$, несмотря на различные величины первоначальной S. На поверхности I адсорбированы в большом кол-ве ионы Cl^-. А. Клячко

28110. **Прочность сильно пористых хрупких материалов.** Шиллер (Strength of highly porous brittle materials. Schiller K.), Nature, 1957, 180, № 4591, 862—863 (англ.)

Разработана теория прочности пористых тел, в которой приняты две модели: со сферич. и с трубчатыми порами. Приведены лишь конечные результаты. Для обеих моделей прочность $S = q \lg (p_{cr} / p)$, где p — пористость, p_{cr} и q — константы, характеризующие соответственно форму пор и прочность материала. Эти результаты подтверждены опытами с гипсом при различном содержании избыточной воды, определяющей пористость; получены линейные зависимости между $\lg p$ и прочностью S при растяжении, сжатии и сдвиге. При $S = 0$ $p = p_{cr} = 0{,}79$. В. Дунский

28111. **Газовая хроматография.** Филлипс (Gas chromatography. Phillips C. S. G.), Discovery, 1957, 18, № 11, 472—476 (англ.)

Обзор.

28112. **Газовый анализ хроматографическим методом.** Стрален (Gasanalyse langs chromatografische weg. Stralen H. A. C. van), Analyst (Nederl.), 1957, 12, № 12, 248—251 (гол.)

Обзор. Библ. 10 назв. А. Бусев

28113. **Распределительная хроматография. Новая диаграмма.** Харгривс (Partition chromatography: a new diagram. Hargreaves M. K.), Chemistry and Industry, 1957, № 43, 1414—1415 (англ.)

Для демонстрации процесса распределительной хроматографии предложена схема, на которой в кружках, разделенных на две части, наносятся вычисленные значения содержания компонентов x и y в подвижной и неподвижной фазах до и после установления равновесия на каждой ступени. При этом допускается независимость растворимости одного компонента от содержания другого и, таким образом, игнорируется эффект вытеснения. На примере коэф. распределения $K_x = 2$ и $K_y = 3$ показано, что доля компонентов в нижнем слое подвижной фазы на 6-й ступени доходит до 0,0041 x и 0,0010 y, где x и y — содержание компонентов в исходной подвижной фазе. Б. Анваер

28114. **Ионообменники и их техническое применение.** I. Янссен (Ionenuitwisselaars en hun technische toepassing I. Janssen C.), Polytechn. tijdschr., 1957, A12, № 35—36, a765—a769 (гол.)

Обзор.

28115. **Термодинамика катионного обмена. Часть 1. Определение теплоты и свободной энергии обмена на смолах. Часть 2. Сравнение смол с концентрированными растворами хлоридов.** Крукшанк, Мирс (The thermodynamics of cation-exchange. Part 1. Determination of the heats and free energies of exchange by resins. Part 2. Comparison between resins and concentrated chloride solutions. Cruickshank E. H., Meares P.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 10, 1289—1298; 1299—1308 (англ.)

1. Описан неадиабатич. калориметр, с помощью которого измерены тепловые эффекты при обмене катионов между р-рами хлоридов и образцами различных катионитов (сульфополистирольных с различной степенью поперечной связанности, цео-карб-225 и др.). Измеренные приращения энтальпии ΔH лежат в пределах +387 (обмен $Li^+ - H^+$) и —2293 (обмен $K^+ - Li^+$) *кал/экв.* Из равновесных соотношений конц-ий вычислены значения свободной энтальпии ΔG, лежащие для тех же систем в пределах + 119 и —776, на смоле с 10% дивинилбензола (I). При увеличении содержания I в смоле значения ΔH и ΔG закономерно повышаются, сохраняя во всех случаях одинаковый знак. Изменения энтропийного члена $T\Delta S$ в большинстве случаев имеют тот же знак, но при обмене $Cs^+ - K^+$ и $Sr^{2+} - H^+$ знаки ΔH и $T\Delta S$ противоположны. Гидратация H^+ при сорбции на смолах с содержанием I $\geqslant 5{,}5\%$, по-видимому, уменьшается, сравнительно с его состоянием в свободном р-ре. Наблюдается колич. согласие увеличения коэф. избирательности при повышении содержания I с величиной работы набухания. Большее сродство 2-валентных катионов к смолам обусловлено не только большим зарядом, но и величиной $T\Delta S$, очевидно, за счет избыточной конфигурационной энтропии.

2. Произведено сопоставление значений ΔH, ΔG и $T\Delta S$, найденных экспериментально для обмена катионов на смолах, с значениями тех же функций, вычисленных для гипотетич. процесса обмена эквивалентных кол-в хлоридов тех же катионов между гомог. р-рами различной моляльности. Значения ΔG для смол и р-ров имеют одинаковый порядок величин и для данной пары катионов их отношения почти постоянны. На смолах наблюдается бо́льшая специфичность взаимодействия с катионами, чем в свободных р-рах: в 1-м случае наблюдаются бо́льшие значения ΔH и $T\Delta S$, чем во 2-м. Изменение степени гидратации и влияние ван-дер-ваальсовских сил не играет существенной роли в определении величин избирательности, но большое значение имеет образование ионных пар между катионами и анионами смолы. В. Анохин

28116. **Молекулярная сорбция на ионообменных смолах. Часть II. Изучение сорбции и десорбции фенола.** Говиндан, Бафна (Molecular sorption on ion-exchange resins. Part 2. Phenol sorption-desorption studies. Govindan K. P., Bafna S. L.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 7, B321—B322 (англ.)

Изучено поглощение фенола и элюирование его водой в колонках с ионообменными смолами: нальцитом (HCR) (I), амберлитом IRC-50 (II) и смолой PF (III) в Н-форме. I представляет собой полистирол с поперечными связями и сульфогруппами, II — сшитую полиметакриловую к-ту, III — фенолформальдегидную смолу, в которой ионогенными группами являются фенольные ОН-группы. Показано, что сорбционное равновесие быстро устанавливается для I, медленнее — для II и весьма медленно — для III. Сорбция полностью обратима, при промывании колонки водой фенол количественно десорбируется, причем конц-ия в элюирующем р-ре мало отличается от конц-ии исходного р-ра. Сильные к-ты (HCl) и соли ($BaCl_2$) не влияют на сорбцию фенола на ионообменных смолах. Авторы считают, что преимуществом метода мол. сорбции является возможность элюирования водой, без применения к-т или щелочей. Часть I см. РЖХим, 1957, 60266. И. Слоним

28117. **Адсорбция фосфатов в катионообменных системах.** Митра, Пракаш (Die Phosphatadsorption in Kationenaustauschersystemen. Mitra S. P., Prakash Dharam), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 291, № 1—4, 143—150 (нем.)

Для выяснения вопроса о механизме связывания фосфатов почвами количественно исследована сорбция фосфатов образцами монтмориллонитовых глин в различных солевых формах. Наблюдается большая зависимость сорбции фосфатов от вида катиона, связанного с глиной. Сорбция убывает в последовательности: $Ca^{2+} > Al^{3+} > Ba^{2+} > H^+ > Mg^{2+} > NH_4^+ > K^+ > Na^+$. Из анализа результатов авторы делают вывод, что механизм сорбции фосфатов в случае одно- и 2-валетных катионов одинаков и что поэтому рассматривать обменные катионы как мостики, связы-

вающие анионы фосфатов с монтмориллонитом, недопустимо. В. Анохин

28118. **Адсорбция урана на анексе OAL.** Алекса, Малый, Маргол, Новак, Вагнерова (Adsorpce uranu na anex OAL. Alexa Jiří, Malý Jaromír, Marhol Milan, Novák Milan, Wagnerová, Dana), Jaderná energie, 1957, 3, № 7, 200—203 (чешск.)

Исследована способность анекса OAL (I) чехословацкого производства поглощать U из р-ров его комплексных солей в присутствии $NaClO_4$ (II) или $Ca(ClO_4)_2$ (III), добавляемых для сохранения постоянства ионной силы р-ров. К 2 *г* промытого HCl и водой и высушенного I прибавляют 50 *мл* исследуемого р-ра, содержащего 6 *г/л* U, и смесь оставляют на 1 неделю, взбалтывая время от времени. Содержание U в р-рах определяют гравиметрич., полярографич. или манганометрич. методами. При исследовании р-ра UO_2Cl_2 в системах $CaCl_2$ — III, NaCl — II, HCl — III, HCl — II наблюдается солевой эффект, т. е. конц-ия U на I (C_i) меньше в присутствии HCl, чем в присутствии $CaCl_2$ и NaCl. Это явление связано с возникновением недиссоциированных комплексных к-т в р-рах с низкими значениями pH, причем одновременно с ростом конц-ии Cl^- в р-ре возрастает и C_i. В системах $CaCl_2$ — III и NaCl — II с ростом конц-ии Cl^- C_i сначала уменьшается, а затем возрастает. Солевой эффект наблюдается также в р-рах $UO_2(NO_3)_2$ в системах $Ca(NO_3)_2$ — III и HNO_3 — III, причем в этих двух случаях с ростом конц-ии NO_3^- C_i возрастает. В р-рах UO_2SO_4 не наблюдается солевого эффекта и C_i в системе H_2SO_4 — II значительно выше, чем в системе Na_2SO_4 — II. Н. Туркевич

28119. **Вытеснение адсорбированных глинами фосфатов другими анионами.** Чаттерджи (Exchange of phosphates adsorbed by clays for other anions. Chatterjee A.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 8, 595—598 (англ.)

Изучено вытеснение адсорбированного каолинитом (K) PO_4^{3-} анионитом амберлит УК-410 в гидроксильной, оксалатной, цитратной и фторидной форме. Исходным препаратом служила 4%-ная суспензия К, полученная обработкой электродиализированного К 0,1 н. H_3PO_4 и содержащая 17,8 *мэкв* PO_4^{3-} на 100 *г* К. Целлофановый мешочек, содержащий переменное кол-во анионита, погружался на 7 дней в суспензию различной конц-ии. Степень вытеснения фосфата зависит от природы вытесняющего иона. Фтор-ион не способен вытеснить фосфат, а остальные ионы по вытесняющей способности могут быть расположены в ряд цитрат > OH > оксалат. Кол-во вытесненного фосфата, как правило, уменьшается с ростом конц-ии суспензии, что, по мнению автора, обусловлено уменьшением доступности фосфата. И. Гуревич

28120. **Ионный обмен и строение гуминовых кислот.** Ларина Н. К., Касаточкин В. И., Почвоведение, 1957, № 9, 28—32 (рез. англ.)

При определении порогов осаждения щел. р-ров гуминовых к-т (I) с различной степенью обуглероженности, полученных из ряда каменных углей, $CaCl_2$ и $BaCl_2$ найдено закономерное уменьшение порога осаждения с ростом обуглероженности. Эти исследования, дополненные изучением ИК-спектров и рентгенограмм, подтверждают представление о том, что щел. р-ры I являются истинными р-рами и различная устойчивость I к $CaCl_2$ и $BaCl_2$ отражает различие в структуре их молекул. Наиболее вероятной моделью этих молекул, по мнению авторов, являются структуры в виде плоских ароматич. углеродных ядер с боковыми радикалами, содержащими достаточное число гидрофильных групп. С этой точки зрения ионный обмен представляет собой не колл., а мол. процесс. И. Гуревич

28121 К. **Сорбция.** Чмутов К. В. М., Гостехиздат, 1957, 60 стр., илл., 90 коп.

См. также: Адсорбция 28033, 28057, 29096, 30020, 30075. Поверхн. натяжение, смачивание 28275, 28566, 27912. Исслед. поверхностей 27719. Хроматография 28583, 28584, 28586; 10814Бх, 10823Бх, 10851Бх. Ионный обмен 28385, 27818. Электрофорез 28078, 28587, 29864; 10807Бх, 10808Бх, 10816Бх, 10824Бх. Тонкие пленки 27742

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор *Н. А. Фукс*

28122. **Кремнекислота в воде. III, IV.** Тарутани (Tarutani Toshikazu), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 12 1811—1818 (японск.)

III. Установлено, что скорость *v* образования колл. кремнекислоты (I) из кремнийсодержащих ионов зависит от pH и конц-ии c_F ионов F^-. В кислой среде (pH 1—4) при $c_F < c_{Si}$ *v* больше, чем в обратном случае. В среде, близкой к нейтральной, *v* возрастает с c_F. В щел. среде *v* зависит только от pH. При мол. отношении Si : F, равном 1 : 6, при pH < 3 I присутствует исключительно в виде ионов SiF_6^{2-}; при pH > 5 устойчивость этих ионов резко убывает, а при pH ~ 7 ионов SiF_6^{2-} почти не существует. В кислой среде колл. I легко растворяется в присутствии ионов F^-; кол-во образующихся ионов SiO_3^{2-} определяется величиной pH и содержанием ионов F^-.

IV. Изучено каталитич. влияние ионов F^- на величину *v* в кислом (3 н. по HCl) р-ре I. До некоторого предела увеличение c_F вызывает возрастание *v*. Автор полагает, что ионы F^- каталитически ускоряют образование и полимеризацию колл. I. Часть II см. РЖХим, 1958, 10753. Л. Левин

28123. **Вязкость суспензий сферических частиц. III. Седиментационный объем как определяющийся параметр.** Робинсон (The viscosity of suspensions of spheres. III. Sediment volume as a determining parameter. Robinson James V.), Trans. Soc. Rheology, 1957, 1, 15—24 (англ.)

Результаты измерений вязкости (η) суспензий (С) из стеклянных шариков по описанному ранее способу (Vand V., J. Phys. Colloid Chem., 1948, 52, 277) и опубликованные ранее данные (часть II, там же, 1951, 55, 455), а также результаты измерения седиментационных объемов (V(сед.)) показывают, что $(\eta_r^{1/2} - 1) = KV/(1 - S'V)$, где η_r — относительная вязкость С, V — объемная доля твердой фазы, $S' = V_{сед}/V$ — относительный седиментационный объем, K — константа. Б. Шахкельдян

28124. **Влияние температуры на структурообразование в гелях $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$.** Полонский Т. М., Комова Э. М., Доповіді та повідомлення. Львівськ. ун-т, 1957, вип. 7, ч. 3, 218—221

С помощью прибора Вейлера — Ребиндера исследовано структурообразование в 8%-ном геле $Fe(OH)_3$ (I) и 3,8%-ном геле $Al(OH)_3$ (II) в интервале т-р 0°—70° и времени структурообразования 0,5—18 час. Прочность полученной структуры оценивалась по предельному напряжению сдвига, измеренному по диаграмме деформация — напряжение. Показано, что

во всех случаях (за исключением I при 70°) увеличение т-ры и времени структурообразования ведет к упрочнению структуры. Прочность II в несколько раз больше, чем I. Влияние т-ры авторы объясняют увеличением числа контактов в единицу времени и десорбцией ионов-стабилизаторов вследствие усиленного гидролиза. И. Гуревич

28125. Влияние размера частиц на растворимость аморфной кремнекислоты в воде. Александер (The effect of particle size on the solubility of amorphous silica in water. Alexander G. B.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 11, 1563—1564 (англ.)

Пропусканием р-ра метасиликата Na через колонку с катионообменной смолой и выдерживанием при 80° приготовлен ряд золей кремнекислоты (I) с различным размером частиц и определена уд. поверхность A и растворимость I в воде S при pH 2, 4, 6 и 8. S не меняется с pH, но равновесное значение S устанавливается при pH 2 и 8 быстрее, чем при pH 4 и 6. S растет с уменьшением размера частиц. При 25° соблюдается соотношение $\lg S = 4{,}8 \cdot 10^{-4}\ A - 2{,}043$, где S — в % и A — в *м²/г*. Отсюда вычислена свободная поверхностная энергия частиц I при pH 2—8, равная $1{,}1 \cdot 10^{-6}$ *кал/см²*. Для массивных кусков I при 25° $S = 0{,}0091\%$. S зависит от содержания силанольных групп в I; для образцов, полученных полимеризацией при комнатной т-ре, S на 24% выше, чем у полученных при 80—100°. Катионные примеси сильно влияют на S технич. препаратов I. И. Слоним

28126. О новом объяснении электрокинетических явлений. I. Миличка (Über eine neue Erklärung der elektrokinetischen Erscheinungen. I. Milička L.), Kolloid-Z., 1957, 155, № 1, 32—38 (нем.)

Предложено новое объяснение явлений электрофореза, электроосмоса и потенциала течения. При пропускании тока через электролит, содержащий взвешенные частицы, на поверхности, обращенной к аноду (катоду), происходит отложение катионов (анионов). Структура двойного слоя меняется, происходит неодинаковая поляризация обеих сторон частиц, что и приводит к ее движению под действием электрич. поля. Ур-ния Гельмгольца — Смолуховского сохраняются и в новой теории, но величина ζ обозначает уже не электрокинетич. потенциал, а разность абс. величин катодной и анодной поляризации $\varphi_к - \varphi_а$. С помощью капиллярного зонда, соединенного с электродом сравнения, автор измерил $\varphi_к$ и $\varphi_а$ на обеих поверхностях металлич. пластинок и спрессованных порошков кварца, стекла и др., погруженных в р-р электролита, и показал, что во всех случаях разность $\varphi_к - \varphi_а$ близка к рассчитанной по классич. ф-лам величине ζ. При конц-ии электролита $\geqslant 10^{-3}$ н. $\varphi_к \approx \varphi_а$ и электрофорез прекращается. При электрофорезе твердая фаза движется в направлении менее поляризованной стороны, при электроосмосе жидкость течет в направлении большей поляризации. Потенциал течения связан с разностью поляризаций по концам капилляра, обнаруживаемой прямым измерением. Новая теория позволяет понять аномалии, трудно объяснимые в рамках классич. представлений. М. Слоним

28127. Изучение коллоидных свойств суспензий окиси алюминия. I. Электрокинетический потенциал суспензий с добавками соляной кислоты. Усков, Ускова. II. Потенциометрическое и кондуктометрическое титрование суспензий с добавками соляной кислоты. Усков (Вивчення колоїдно-хімічних властивостей суспензій окису алюмінію. I. Електрокінетичний потенціал суспензій з добавками соляної кислоти. Усков I. О., Ускова О. Т. II. Потенціометричне та кондуктометричне дослідження суспензій з добавками соляної кислоти. Усков I. О.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1957, 16, № 15, 49—53; 55—60 (укр.; рез. русск.)

I. Изучено изменение электрокинетич. потенциала ζ суспензий Al_2O_3 в зависимости от кол-ва добавленной HCl. Для этой цели разработан простой и надежный в работе прибор для измерения ζ методом электрофореза. Малые добавки HCl вызывают некоторое понижение ζ, который при значительных добавках увеличивается, проходит через максимум, а затем начинает уменьшаться. Высказано предположение о природе стабилизации суспензий Al_2O_3 соляной к-той.

II. Изучено влияние добавок HCl на pH и электропроводность l суспензий Al_2O_3. При добавлении малых кол-в HCl pH суспензий незначительно уменьшается, но после достижения определенного соотношения к-та — окисел наступает резкое увеличение кислотности. l суспензий с малыми добавками к-ты почти не изменяется, а затем увеличение кислотности вызывает резкое ее возрастание. Методами кондуктометрич. и потенциометрич. титрований Al_2O_3 с различными добавками HCl щелочью изучена хим. природа стабилизатора в этих суспензиях. Резюме авторов

28128. Об изучении электрокинетических свойств окисленных свинцовых минералов при флотации. Анфимова Е. А., Шевелева А. С., Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1957, № 9, 159—162

Электроосмотическими измерениями изучено влияние Na_2S, бутилксантогената K и pH на изменение ζ-потенциала поверхности окисленных свинцовых минералов: церуссита, вульфенита, миметезита и бедантита. Сделан вывод, что изучение флотационных свойств окисленных свинцовых минералов не может ограничиться одними измерениями ζ; электрокинетич. метод является только ценным дополнением к другим методам изучения взаимодействия минералов с реагентами. М. Липец

28129. Изучение электропроводности растворов поверхностноактивных веществ. II. Влияние добавок неионного поверхностноактивного вещества к растворам ионных поверхностноактивных веществ. Йода, Мэгуро, Кондо, Ино. III. Кондуктометрическое титрование растворов катионных поверхностноактивных веществ. Йода. Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 6, 905—910; № 7, 1087—1089 (японск.)

II. Измерено изменение электропроводности (λ) р-ра додецилсульфата Na (I), вызываемое добавлением полиоксиэтилендодецилового эфира (II). Перелом на кривой (λ, C), соответствующий крит. конц-ии мицеллообразования I, постепенно исчезает при возрастании конц-ии II.

III. При кондуктометрич. титровании хлоргидратов гексадециламина и октадециламина, а также хлорида додецилдиметиламмония додецилсульфатом Ag в присутствии II наблюдается отчетливый минимум λ. Это свойство может быть использовано для колич. анализа указанных соединений. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 30117.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 11, 7805. T. Kasurai

28130. Исследование электрокинетического потенциала частиц кварца методом измерения потенциала течения. Дзё, Фудзии (Jyo Onzo, Fujii Yujiro), Нихон когё кайси, J. Mining and Metallurg. Inst. Japan, 1957, 73, № 826, 231—233 (японск.; рез. англ.)

Методом потенциала течения определен ζ-потенциал частиц кварца в дистил. воде и показано, что размер частиц в интервале 14—65 меш мало влияет на величину ζ, среднее значение которого равно —43,6 *мв* и почти не отличается от величины —42,9 *мв*, найден-

ной для частиц размером 1—5 μ электрофоретич. методом. С уменьшением размера частиц поверхностная электропроводность кварца возрастает. При вычислении ζ из ур-ния $\zeta = 4\pi\eta\lambda H/DP$ надо принять λ за уд. электропроводность жидкости между частицами кварца. Резюме авторов

28131. **О методике измерения потенциалов на минералах.** Я с ю к е в и ч С. М., Т и х о н о в С. А., Цветн. металлы, 1957, № 6, 21—24

Исследовалась зависимость потенциала *E* галенита и халькопирита от времени (после зачистки в испытуемом р-ре), pH (6,6—11) и конц-ии бутилового ксантогената (I). Принимая, что смещение *E* во времени характеризует окисление поверхности минерала, авторы показали, что скорость окисления растет с ростом pH. При добавлении I *E* смещается на величину, линейно зависящую от pH и конц-ии I. В присутствии щелочей на поверхности минер. частиц образуются гидрофильные пленки гидроокисей металлов, а в присутствии I — гидрофобный ксантогенат металла. В первом случае флотация минерала затрудняется, во втором — облегчается. А. Чемоданов

28132. **Титрование смесей кислот.** С и м с, П и т е р с (Titration of mixtures of acids. S i m s D., P e t e r s L.), Nature, 1957, 180, № 4590, 805—806 (англ.)

Выведено неравенство, определяющее для титрования смеси к-т условия, при которых удается определить конечную точку полного титрования более слабой к-ты. Условие имеет вид: $K_1/K_2 > 59{,}7$ (a_1/a_2), где K_1, K_2, a_1 и a_2 — соответственно константы диссоциации и конц-ии сильной (1) и слабой (2) к-ты. Обсуждены приложения этого неравенства к проблеме титрования полипептидов и полиамидов и, в частности, к проблеме определения мол. веса этих в-в методом титрования. С. Френкель

28133. **Ионная проницаемость высокомолекулярной перегородки.** К о б а т а к э. Нихон буцури гаккайси, Proc. Phys. Soc., Japan., 1956, 11, № 11, 506—507 (японск.)

Обзор. Библ. 12 назв.

28134. **Влияние анионов мембраногенов на структурные и электрокинетические свойства осадочных мембран из ферроцианида меди.** К а р п о в а И. Ф., Д о л ж е н к о в а А. Н., Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 16, 117—126 (рез. англ.)

28135. **Решение задачи многократного рассеяния излучения дисперсной системой с частично отражающей границей методом шестикомпонентного представления.** Ч ж у Ц з я о - м и н ь, К л а р к, Ч е р ч и л л (A six flux solution of multiple scattering by dispersion with a partially reflecting boundary. C h u C h i a o - M i n, C l a r k G e o r g e C., C h u r c h i l l S t u a r t W.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 10, 1303—1309 (англ.)

Теоретически исследовано рассеяние электромагнитного излучения плотными дисперсиями с частично отражающей границей. Рассмотрены изодисперсные, ограниченные 2 параллельными плоскостями дисперсии из непоглощающих частиц. Для сведения проблемы к системе обыкновенных дифференциальных ур-ний использован метод шестикомпонентного представления (РЖХим, 1956, 35587). Получены аналитич. решение для этих ур-ний и подходящие граничные условия для отражения. Найдены выражения для интенсивности рассеяния в любом направлении и потока энергии, падающей на произвольно ориентированную плоскость, расположенную в любом месте внутри дисперсии. По резюме авторов

28136. **Новые таблицы полных коэффициентов рассеяния теории Ми для сферических частиц с вещественными показателями преломления** $(1{,}33 \leqslant n \leqslant 1{,}50)$. П е н д о р ф (New tables of total Mie scattering coefficients for spherical particles of real refractive indexes $(1.33 \leqslant n \leqslant 1.50)$. P e n n d o r f R u d o l f B.), J. Opt. Soc. America, 1957, 47, № 11, 1010—1015 (англ.)

Полный коэф. рассеяния Ми *K* рассчитан с помощью счетной машины в диапазоне $0 \leqslant 2\pi r/\lambda \leqslant 30$ через интервалы $\Delta\alpha = 0{,}1$ для $n = 1{,}33$; 1,40; 1,44; 1,486 и 1,50. Закон Рэлея практически применим при $\alpha \leqslant 0{,}3$. Наряду с основными (затухающими) колебаниями $K(\alpha)$ наблюдаются вторичные колебания («зыбь»), заметные уже до 1-го максимума. При неограниченном возрастании α *K* асимптотически стремится к 2,0, а интервал между соседними максимумами — к $2\pi\,(n-1)$. С. Френкель

28137. **Природа растворов лиофильных коллоидов и изменение их под влиянием различных факторов.** Л а п и н П. И., Тр. Моск. техн. ин-та рыбн. пром-сти и х-ва, 1957, вып. 8, 313—321

Обзор работ автора. См. РЖХим, 1954, 33971, 33972; 1955, 45646, 54810. Н. Ф.

28138. **Дальнейшие исследования второго вириального коэффициента в растворах полиэлектролитов, содержащих посторонние соли.** И н а г а к и, Х о т т а, Х и р а м и (Further study on the second virial coefficient in polyelectrolyte solutions with extraneous salts. I n a g a k i H i r o s h i, H o t t a S a d a k a t s u, H i r a m i M a t s u o), Makromolek. Chem., 1957, 23, № 1, 1—15 (англ.; рез. нем.)

В продолжение работы (РЖХим, 1957, 37347) определены 2-й вириальный коэф. осмотич. ур-ния A_2 и характеристич. вязкость [η] водн. р-ров Na-карбоксиметилцеллюлозы (I) в присутствии NaCl, $MgCl_2$ и $CaCl_2$. Графики (П / *C*, *C*) линейны, причем A_2 при прочих равных условиях убывает в ряду NaCl — $MgCl_2$ — $CaCl_2$. С увеличением конц-ии *C* солей [η] также убывает, причем падение [η] под влиянием 2 : 1-электролитов происходит значительно быстрее (т. е. при меньших ионных силах μ), чем под влиянием NaCl. Для теоретич. интерпретации этих наблюдений выводится ур-ние для осмотич. давления в системе 2 : 1-электролит — полиэлектролит в предположении о полной ионизации последнего. Из этого ур-ния следует, что A_2 является линейной функцией C^{-1}, что подтверждается и опытом. Для того чтобы точки на графиках (A_2, C^{-1}) легли на одну прямую для всех солей, по оси абсцисс следует отложить вместо C^{-1} обратное значение «эффективной ионной силы» $I_s = \Sigma\nu_j z_j^2 C$; здесь ν_j — кол-во, а z_j — валентность ионов сорта *j*, заряды которых противоположны заряду полииона; суммирование производится только для таких ионов. С помощью такого подхода удается правильно предсказать общий характер зависимости П и A_2 от конц-ии солей, однако эксперим. и теоретич. значения A_2 существенно расходятся. Эти расхождения обусловлены ассоциацией противоионов с ионами I; для оценки степени этой ассоциации авторы вводят осмотич. коэф. $g^* = \Pi / \Pi_D$, где П — измеренное, а Π_D — вычисленное осмотич. давление при заданной конц-ии I. С. Френкель

28139. **Теплоемкость водных растворов некоторых мыл.** С о л н ы ш к и н В. И., Коллоидн. ж., 1957, 19, № 5, 629—632 (рез. англ.)

Исследованием теплоемкости р-ров олеата и рицинолеата Na установлена возможность истолкования изменений колл. свойств этих р-ров в связи с образованием в них мицелл разных типов. В частности, показано, что возникновение на кривых теплоемкость — конц-ия горизонтального участка (плато Девиса) связано с превращением шарообразных мицелл в пластинчатые. Обсуждена связь между процессами мицеллообразования и явлениями гидролиза в р-рах исследованных мыл. А. Таубман

28140. Электропроводность водных растворов некоторых солей с парафиновыми цепями. Годдард, Бенсон (Conductivity of aqueous solutions of some paraffin chain salts. Goddard E. D., Benson G. C.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 9, 986—991 (англ.)

С помощью измерений уд. электропроводности р-ров алкилсульфатов Na, где алкил — C_8, C_{10} и C_{12}, в широкой области конц-ий и т-р (t 10—55°) определены их крит. конц-ии мицеллообразования C (кр.) и рассчитаны изменения теплосодержания р-ров $\Delta H_M = -kT^2 \times \times d\ln C\,(\text{кр.})/dT$, вызванные мицеллообразованием. Установлено, что в соответствии с видом кривых зависимости величины C (кр.) от t, характеризующихся минимумом близ 25°, $\Delta H_M > 0$ при $t < 25°$ и < 0 при $t > 25°$. Возможность положительных значений ΔH_M находится в противоречии с общепринятыми теориями процесса мицеллообразования, предполагающими полное или частичное исчезновение поверхностей раздела углеводородные цепи — вода. Поэтому полученные результаты рассматриваются как качественное подтверждение ранее высказанных авторами представлений об этом процессе как энтропийном эффекте. См. РЖХим, 1958, 643.

А. Таубман

28141. Строение жидкокристаллических фаз системы мыло — вода: среднее и прозрачное мыло. Луццати, Мустакки, Скулиос (Structure of the liquid-crystal phases of the soap-water system: middle soap and neat soap. Luzzati V., Mustacchi H., Skoulios A.), Nature, 1957, 180, № 4586, 600—601 (англ.)

Рентгенографическим методом изучено строение жидко-кристаллич. фаз, образующихся в системе пальмитат калия (I) — вода при конц-ии $C_1 = 10—90\%$ и т-ре 20—100°. В мицеллярной области при $C_1 = 10—30\%$ на рентгенограмме имеются лишь диффузные полосы, а в области существования среднего мыла (СМ) при $C_1 = 33—53\%$ и прозрачного мыла (ПМ) при $C_1 = 64—87\%$ — четкие линии, позволяющие определить строение фаз. Структура СМ представляет собой совокупность эквидистантных параллельных цилиндров, образующих гексагон. решетку. Диаметр цилиндров, состоящих из I, равен ~38 А и не зависит от C_1, расстояние между осями цилиндров уменьшается от 62 до 50 А с увеличением C_1 от 31 до 51%. Структура ПМ состоит из параллельных слоев I, разделенных прослойками воды; толщина слоев растет от 26 до 40 А, а толщина прослоек уменьшается от 11 А до 0 при увеличении C_1 от 67 до 100%. В СМ и ПМ молекулы I ориентированы преимущественно перпендикулярно поверхности раздела I/вода; при этом полярные группы I направлены к воде, а углеводородные цепи равномерно заполняют внутренность цилиндров или слоев. По классификации Фриделя СМ является смектич. фазой, а ПМ — нематической. При нагревании СМ и ПМ сжимаются, среднее значение линейного коэф. расширения $\alpha \approx -3 \cdot 10^{-3}$. Строение жидкокристаллич. фаз в водн. р-рах калиевых и натриевых солей насыщ. жирных к-т C_{12}—C_{18} сходно со структурой соответствующих фаз в системе I — вода.

И. Слоним

28142. К изучению Р-коацерватов. VI. Р-коацервация яичных фосфатидов в присутствии низшего спирта. Бюнгенберг-де-Йонг, Давидс (Contributions to the knowledge of P-coacervates. VI. P-coacervation of egg-phosphatides in the presence of a lower alcohol. Bungenberg de Jong H. G., Davids J. A. G.), Proc. Koninkl. nederl. akad. wet., 1957, B60, № 4, 245—254 (англ.)

При прибавлении высших спиртов (ВС) к суспензии яичных фосфатидов (I) в 15—20%-ном водн. *трет*-бутаноле при 25° образуются Р-коацерваты. В Р-коацерватах связывается от 0,5 до 1 моля ВС на 1 моль I. Кол-во связанного ВС, соответствующее началу коацервации, уменьшается в ряду: *н*-гексанол > *н*-октанол > *н*-деканол > лауриловый спирт > олеиловый спирт; уменьшение отношения ВС : I в ряду меньше, чем отношение обратных величин длин углеводородных цепей ВС. Алифатич. углеводороды: *н*-гептан, *н*-октан, *н*-нонан, *н*-декан, *н*-гексадекан и цетен, также вызывают образование Р-коацерватов в прозрачном р-ре I в 25%-ном *трет*-бутаноле. Ранее образования Р-коацерватов под действием неполярных в-в не было обнаружено ни в одной системе; по-видимому, наличие *трет*-бутанола способствует коацервации. В отсутствие ВС или алифатич. углеводородов *трет*-бутанол может вызвать образование Р-коацерваты лишь при повышенной т-ре и в очень узком интервале конц-ий. Часть V см. РЖХим, 1956, 50461.

И. Слоним

28143. Коллоидная химия фосфатидов. VA, VB. 1. Коллоидные системы различных типов, получаемые из растворов яичных фосфатидов в смеси *н*-пропанола или *трет*-бутанола с водой. 2. Влияние холестерина и некоторых других органических неэлектролитов. Бюнгенберг-де-Йонг, Давидс (Contributions to the colloid chemistry of phosphatides. VA, VB. 1. Colloid systems of various kinds obtainable from egg-phosphatides dissolved in *n*-propanol — H_2O or *tert*-butanol — H_2O mixtures. 2. Influence of cholesterol and some other organic non-electrolytes. Bungenberg de Jong H. G., Davids J. A. G.), Proc. Koninkl. nederl. akad. wet., 1957, B60, № 4, 255—264; 265—274 (англ.)

Разработан способ очистки яичных фосфатидов (I) — лецитина и кефалина — от аминокислот и пептидов экстракцией примесей 60%-ным этанолом из р-ра I в CCl_4. Микроскопич. и макроскопич. методами изучены превращения, происходящие с р-рами очищ. препаратов I в водн. *н*-пропаноле или водн. *трет*-бутаноле при прибавлении воды и при изменении т-ры. Прибавление воды к р-ру I вызывает появление синей опалесценции, связанной с образованием в р-ре частиц смектич. фазы; р-р превращается в колл. систему высшего порядка. При более высокой т-ре первоначально в р-ре появляются капельки О-коацервата, а затем уже — смектич. фаза. В присутствии органич. неэлектролитов — *н*-деканола, олеилового спирта, цетена или холестерина, на диаграмме зависимости состояния системы от т-ры и конц-ии *трет*-бутанола появляется также область Р-коацервата. В системе I + *трет*-бутанол + вода + холестерин наблюдается ряд обратимых превращений по схеме: смектич. фаза ⇄ Р-коацерват ⇄ О-коацерват ⇄ р-р. С понижением конц-ии холестерина и с понижением т-ры области существования Р-коацервата и О-коацервата сужаются. Детально описаны морфологич. особенности образующихся коацерватов. Влияние низкомолекулярных спиртов на колл. свойства I объясняется адсорбцией молекул спиртов на поверхности мицелл и ослаблением взаимодействия молекул I в бимолекулярных слоях. Солюбилизация неэлектролитов в р-рах I уменьшается с увеличением конц-ии низших спиртов. Часть IV см. РЖХим, 1956, 71366.

И. Слоним

28144. Защитное коллоидное действие желатины. Дейвис (Protective colloid action of gelatin. Davis P.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 10, 1390—1394 (англ.)

Путем добавления различных кол-в р-ра $KBrO$ (I) исследовано уничтожение защитных свойств желатины (II) относительно гидрозолей $AgBr$, $BaSO_4$, $Fe(OH)_3$, SiO_2, суспензий стекла и угля. Во всех случаях, кроме $AgBr$, защитные свойства II можно устранить примерно одним и тем же кол-вом I (~ 3 ммолей

на 1 *г* сухой II) независимо от т-ры (20—40°), pH (9,5—13), конц-ии дисперсоида и от порядка смешения компонентов. То же кол-во I необходимо для предотвращения образования в 2,5%-ном р-ре II геля и пены с устойчивостью в течение 1 мин. Поскольку для подавления способности II давать окрашенные комплексы с ионами Cu^{2+} необходимо в 16 раз больше I (47 ммолей на 1 *г* II), сделан вывод, что найденное значение I соответствует только частичному разрушению всей возможной защитной способности молекулы II, а именно разрушению какой-то одной группы. Приведены доказательства, что такой наиболее вероятной группой является гуанидиновая цепь в молекуле аргинина. И. Гуревич

28145. Об истечении раствора из пленок пены. Шелудко (Über das Ausfließen der Lösung aus Schaumfilmen. Scheludko A.), Kolloid-Z., 1957, 155, № 1, 39—44 (нем.)

Разработаны методы изучения скорости истечения р-ра из горизонтальных пленок пены, основанные на измерении толщины пленки h. Для пленок, имеющих форму плоского кольца между цилиндрич. и центральным электродом, измеряют возрастание электрич. сопротивления, пропорционального $h^{-1} \cdot h$ круглых пленок, образующихся на конце вынимаемой из р-ра трубки, измеряют оптич. методом с помощью самопишущего интерферометра с фотосопротивлением. Опыты с пленками из р-ров олеата Na, изоамилового спирта и сапонина с $h \geqslant 0,2$ μ подтверждают справедливость следующих ур-ний. Для кольцеобразной пленки с радиусами r_1 и r_2: $1/h^2 - 1/h_0^2 = (4/3\eta) P (t - t_0) / [r_1^2 + r_2^2 + (r_1^2 - r_2^2) \ln^{-1} (r_2/r_1)]$ (1), для круга с радиусом r: $1/h^2 - 1/h_0^2 = (4/3\eta) P (t - t_0) / r^2$ (2), где h_0 — значение h при $t = t_0$, η — вязкость жидкости, P — давление, под действием которого происходит истечение. Для горизонтальных пленок пены P — капиллярное всасывание, связанное с вогнутостью краевых утолщенных частей пленки и не меняющееся со временем. Ур-ния (1) и (2) выведены с помощью модели истечения жидкости из зазора между двумя стенками. Скорость истечения не зависит от природы и конц-ии поверхностно-активного в-ва. Режим истечения р-ров изоамилового спирта такой же, как и р-ра сапонина, хотя устойчивость пленок в последнем случае значительно выше. По-видимому, действие стабилизаторов пен основано на уменьшении скорости истечения, а на уменьшении крит. толщины, при которой происходит разрыв пленки. При h 0,2 μ истечение жидкости из пленки замедляется взаимодействием диффузных частей электрич. двойных слоев. Прибавление KCl снимает этот эффект. И. Слоним

28146. Дефлоккуляция в углеводородных маслах. Бонди, Даймонд (Deflocculation in hydrocarbon oils. Bondi A., Diamond H.), J. Colloid Sci., 1957, 12, № 5, 510—522 (англ.)

Разработан метод изучения дефлоккулирующего действия поверхностно-активных в-в (ПАВ) на суспензии электропроводящих частиц в маслах при т-рах до 200°. Метод основан на измерении электрич. сопротивления постоянному току при малых градиентах потенциала в ячейке с вращающимся электродом. При флоккуляции образуются цепочки частиц, проводящие ток, и сопротивление невелико. В присутствии ПАВ столкновение частиц не ведет к образованию электропроводного мостика, и сопротивление растет тем больше, чем эффективнее дефлоккуляция. Изучено действие трех применяемых в технике ПАВ — ионогенных и неионогенных полимеров — на суспензии ацетиленовой и канальной сажи в углеводородных маслах. В суспензиях сажи с кислой поверхностью дефлоккуляция под действием ПАВ эффективнее, чем для нейтр. саж, особенно если масло содержит полиароматич. углеводороды. Конц-ии ПАВ, достаточные для дефлоккуляции, невелики, напр. для Ca-солей сульфированных углеводородов нефти достаточно ~ 10 μмолей на *кг* 10%-ной суспензии сажи при комнатной т-ре. Показано, что диспергирующее действие ПАВ связано с их адсорбцией на частицах сажи с образованием полимолекулярных слоев. И. Слоним

28147. Теория течения газа в пористом теле в околокнудсеновской области. Псевдомолекулярный поток. Дерягин Б. В., Баканов С. П., Докл. АН СССР, 1957, 115, № 2, 267—270

Цель работы — объяснить наблюдаемую на опыте немонотонную зависимость потока газа Q в пористом теле (или в отдельных капиллярах) от давления газа. Рассматривается тело с очень высокой пористостью δ. Опираясь на работу (Дерягин Б. В., Докл. АН СССР, 1946, 53, 267), авторы показывают, что в этом случае существует область давлений газа, в которой удовлетворяется (1) условие отсутствия кнудсеновского режима при одновременной (2) независимости конвективной слагающей от координат. Для случая, когда выполняется только условие (2), получено выражение для Q и коэф. фильтрации k. Последний немонотонно зависит от $\alpha = \lambda_0/\lambda$ (λ_0 — средний просвет пор, λ — средняя длина пробега газовых молекул при данном p); максим. падение k с ростом α происходит на ~ 11,7%. Для давлений, при которых условие (2) нарушается, также получено выражение для коэф. фильтрации. На кривых $k(\alpha/\delta)/k_0$ (k_0 — кнудсеновский коэф. фильтрации), приводимых для различных δ, виден четко выраженный минимум. Существенно, что при режиме с соблюдением условия (2) (авторы называют такой режим псевдомолекулярным) и при $\alpha/\delta < 2$ $k \approx k_0$ несмотря на существенное различие механизмов кнудсеновского и псевдомолекулярного течения. В. Цукерман

28148. Теория силового взаимодействия покоящихся капель на любом расстоянии при психрометрической температуре. Духин С. С., Дерягин Б. В., Докл. АН СССР, 1957, 115, № 1, 126—129

В развитие ранее опубликованных работ (РЖХим, 1956, 74609; 1957, 40844, 71328; 1958, 13960) рассмотрено диффузионное взаимодействие покоящихся капель при стационарном и адиабатном протекании процессов испарения или конденсации. Составлена система ур-ний и граничных условий, определяющих поле скоростей и потоков диффузии при фазовом переходе на поверхностях двух покоящихся капель 1 и 2. Стефановское ламинарное течение ($Re \ll 1$) вязкой среды оказывается потенциальным, что существенно облегчает задачу, которая сводится к решению ур-ния для потенциала. В результате получено приближенное значение для результирующей силы, действующей со стороны капли 1 на каплю 2. В первом приближении эта сила на всех расстояниях равна нулю. При помощи аналогии между диффузионным и электрич. взаимодействием показано, что во втором приближении сила обратно пропорциональна квадрату расстояния между каплями; ее знак определяется совпадением или различием направлений фазового перехода, а также качеств. составом паро-газовой смеси. Капли воды в воздухе отталкиваются при одновременном испарении или конденсации и притягиваются, если направления фазового перехода не совпадают. В. Дунский

28149. О роли кинетики адсорбции в явлениях смачивания частиц пыли каплями растворов поверхностно-активных веществ. Никитина С. А., Таубман А. Б., Докл. АН СССР. 1957, 116, № 1, 113—116

В развитие предыдущих работ (РЖХим, 1957, 34122, 34123) с помощью измерений статич. σ_s и неравновес-

ного динамич. σ_d поверхностного натяжения водн. р-ров поверхностно-активных в-в (ПАВ) в функции конц-ии c установлена связь между скоростью достижения в них адсорбционного равновесия и их пылеулавливающей способностью в условиях кратковременного соприкосновения витающих частиц пыли с падающими в запыленной атмосфере каплями р-ра. Выяснена роль в процессе пылеулавливания р-рами ПАВ — полуколлоидов (мыл), явлений мицеллообразования и кинетики формирования в них адсорбционных слоев на поверхности раздела р-р — воздух. Метод совместного снятия изотерм (σ_s, c) и (σ_d, c) может быть положен в основу классификации и подбора смачивателей по эффективности их пылеулавливающего действия. А. Таубман

28150. **Рассеяние света коагулирующим аэрозолем.** Тодес О. М., Чекунов А. А., Коллоидн. ж., 1957, 19, № 5, 633—639 (рез. англ.)

Исследовано изменение оптич. свойств коагулирующего полидисперсного аэрозоля. Для вычисления рассеяния света на частицах, размеры которых соизмеримы с длиной световой волны, предложена интерполяционная ф-ла $y = x^2/(1 + x^{4/3})$, где x — безразмерный объем частицы, y — безразмерное эффективное сечение рассеяния. С учетом этой ф-лы и асимптотич. функции распределения размеров частиц в коагулирующем аэрозоле (Тодес О. М., Проблемы кинетики и катализа, 1949, 7, 157) выведено ур-ние для уменьшения мутности аэрозоля с течением времени. Опыты с мазутным туманом дали хорошее согласие с этим ур-нием. В. Дунский

28151. **Силы, действующие на аэрозольные частицы в термопреципитаторе.** Шадт, Кейдл (Thermal forces on aerosol particles in a thermal precipitator. Schadt C. F., Cadle R. D.), J. Colloid Sci., 1957, 12, № 4, 356—362 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 11138.

28152. **К вопросу о величине элементарных зародышей при коагуляции водных аэрозолей.** Товбин М. В., Савинова О. В. (До питання про розміри елементарних зародків при коагуляції аерозолей води. Товбін М. В., Савінова О. В.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1957, 16, № 15, 45—47 (укр.; рез. русск.)

Теоретически показано, что при определенной, достаточно высокой степени дисперсности, процесс слипания частиц дисперсной фазы перестает быть самопроизвольным, так как он не приводит к уменьшению свободной энергии системы. Вычислены значения поверхностного натяжения (σ) и упругости насыщенного пара для капель воды различного размера. Связь между σ и радиусом сферич. капель воды описывается ур-нием: $\sigma = \sigma_0 \exp(-\beta/r)$, где σ_0 — поверхностное натяжение на плоской поверхности и β — постоянная величина. Показано, что коалесценция капель в водяных туманах возможна лишь при $r > 3{,}7 \cdot 10^{-8}$ *см*. См. также РЖХим, 1957, 71274. Резюме авторов

28153. **Теория испарения водяных облаков.** Милберн (Theory of evaporating water clouds. Milburn Richard H.), J. Colloid Sci., 1957, 12, № 4, 378—388 (англ.)

Теоретически изучена передача тепла и массы в водяном облаке ограниченного объема. При этом конц-ия пара, т-ра и размер капелек выражены в непрерывных функциях поля. Выведено простое нелинейное дифференциальное ур-ние для изменения этих параметров во времени и пространстве. Даны решения аппроксимирующего линейного дифференциального ур-ния, позволяющие описать начальные стадии испарения облака при двух типах краевых условий. Резюме автора

28154. **Об изменении спектра размеров частиц в облаке при испарении, горении или ускорении.** Шапиро, Эриксон (On the changing size spectrum of particle clouds undergoing evaporation, combustion, or acceleration. Shapiro A. H., Erickson A. J.), Trans. ASME, 1957, 79, № 4, 775—786. Discuss., 786—788 (англ.)

Рассмотрено полидисперсное облако, одномерно движущееся со скоростью U в канале переменного сечения A при испарении или другом процессе, вызывающем изменение размеров частиц D. Изменение функции распределения размеров частиц G со временем t описывается ур-нием $\partial G/\partial t + U\partial G/\partial S + R\partial G/\partial D = -G[\partial U/\partial S + (U/A)\partial A/\partial S + \partial R/\partial D]$, где S — координата, $R = dD/dt$. Рассмотрено решение этого ур-ния для случая испарения неподвижного облака в неизменяющейся среде при $R = -K/D$ (K — константа). В этом случае при начальной функции распределения $D^*G = n_0(D/D^*)\exp[-{}^1/_2(D/D^*)^2]$ (D^* — значение D, соответствующее максимуму G в начальный момент; n_0 — начальная счетная конц-ия) средний диаметр частиц не изменяется во времени; поэтому можно оперировать при вычислениях вместо полидисперсной системы — монодисперсной, но с переменной счетной конц-ией n. По мнению авторов, эта модель дает качественно и количественно лучшие результаты, чем обычная (монодисперсное облако, n=const). Рассмотрено также изменение G и n при испарении с учетом изменения свойств среды, при движении испаряющегося аэрозоля в канале в случае UA=const, при гравитационном оседании испаряющегося облака, при установившемся движении неиспаряющегося аэрозоля в канале переменного сечения и др. В. Дунский

28155 К. **Коллоиды.** Бонне (Les colloïdes. Bonnemay Maurice. Paris, Presses univ. France, 1957, 128 p., ill., 153 fr.) (франц.)

28156 К. **Коллоидная химия. Часть I.** Шелудко (Колоидна химия. Ч. I. Шелудко Алексей. София, Наука и изкуство, 1957, 112 стр., ил., 4.60 лв.) (болг.)

См. также: раздел *Химия высокомолекулярных веществ* **и рефераты:** Суспензии 28298, 29006. Дисперсные системы 28588, 28590, 28611, 29551. Эмульсии 28009, 28012, 30039, 30040, 30048, 30049

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

28157. **Русская химическая номенклатура. I.** Розмарин (Nomenclatura chimică rusă. Rozmarin Gh.), Bul. Inst. politehn. Iaşi, 1956, 2, № 3-4, 459—468 (рум.)

Номенклатура неорган. соединений на рум. и русск. языках. А. Н.

28158. **О получении металлического рубидия из йодида рубидия.** Мингазин Т. А., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 5, 995—996

Для получения металлич. Rb из RbJ применено восстановление в вакууме при высокой т-ре по ранее описанной методике. Реакционную смесь готовили из

порошкообразного RbJ и кусочков металлич. Са (в качестве восстановителя). Р-цию вели в кварцевом приборе при 10^{-2} *мм* рт. ст. и 750°. Пары восстановленного Rb конденсировались на холодных частях прибора, откуда слабым пламенем горелки постепенно собирались в ампулу. Очистку рубидия производили перегонкой при $6—8 \cdot 10^{-2}$ *мм* рт. ст. и 300—350° в кварцевом приборе, аналогичном первому. После охлаждения и отсоединения от вакуума прибор заливали осушенным керосином, и ампулу с Rb отрезали. Выход металлич. Rb 60%. Ч. Максимова

28159. **К химии наиболее редких элементов. III. Получение скандия в компактном состоянии. Петру, Прохазка, Гаек** (Příspěvky k chemii zvácnějších prvků. III. Příprava kovového skandia v kompaktním stavu. Petrů František, Procházka Vladimír, Hájek Bohumil), Chem. listy, 1957, 51, № 4, 672—675 (чешск.)

Для получения металлич. Sc использовано восстановление ScF_3 (I) или безводн. $ScCl_3$ (II) действием металлич. Са. Восстановление проводили в Та- или Мо-тигле, который нагревали в атмосфере Ar при помощи высокочастотного индукционного нагрева. Смесь, содержавшую 10 вес. ч. Са и 17 вес. ч. I, нагревали до 850° и после окончания энергичной р-ции — до 1500°. Была получена черная масса, не реагирующая с водой. Аналогично протекало восстановление II: смесь, содержавшую 6 вес. ч. II и 2,4 вес. ч. Са-стружек, нагревали до 850°, причем произошла энергичная р-ция, при которой на дне тигля образовался спекшийся металл. Путем перегонки неочищ. металла в вакууме при давл. 10^{-4} *мм* рт. ст. и 1600° был получен весьма чистый металлич. Sc в виде серебристо-белого слоя на крышке тигля для возгонки. Часть II см. РЖХим, 1958, 7363. V. Růžička

28160. **О получении циркония и некоторых его сплавов электролизом расплавов. Андриё, Дофен** (Sur la préparation du zirconium et de quelques alliages de zirconium par éltctrolyse ignée. Andrieux Jean—Lucien, Dauphin Jeanne), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 17, 1359—1362 (франц.)

Губчатый цирконий ~ 99% чистоты получен электролизом $ZrCl_4$ в расплавах хлоридов щел. и щел.-зем. металлов, в атмосфере Ar при 600—700° и напряжении 3,3—3,4 *в* (сила тока 10—15 *а*). Электролиз проводился в графитовом тигле, который одновременно служил анодом. Конструкция катода, в качестве которого использовался Мо-стержень, позволяла избежать соприкосновение с корродирующими газами, выделяющимися при электролизе. Рекомендуются 2 электролита (состав в вес. частях): $ZrCl_4$ 20, эвтектика ($CaCl_2$ 68%, NaCl 32%) 160 и $ZrCl_4$ 20, эвтектика ($CaCl_2$ 74%, KCl 26%) 160. Сплавы Zr с Be, Mn, Al, U и Ti получены электролизом $ZrCl_4$ или K_2ZrF_6 в расплавах NaCl, содержащих $NaBeF_3$, $MnCl_2$, Na_3AlF_6, UF_4 или K_2TiF_6 при 800—850°. В зависимости от состава ванн получены сплавы, которые согласно кристаллографич. анализу представляют собой: α-Zr + $ZrBe_2$ (содержание Be в сплаве 4,2—12%, сплав окрашен в красноватый цвет вследствие присутствия небольших кол-в свободного Be); $ZrMn_2$ с избытком металлич. Zr или Mn в зависимости от содержания $ZrCl_4$ или $MnCl_2$ в расплаве; кристаллич. осадки состава Zr_4Al_3, ZrAl, Zr_2Al_3 или их смеси с содержанием Al 7,6—25,4%; твердые р-ры α-Zr — α-U + β-Zr — γ-U с содержанием Zr 18—89%; твердые р-ры α-Zr — α-Ti или смеси твердых р-ров α-Zr — α-Ti и β-Zr — β-Ti. А. Соловкин

28161. **О механизме образования циркониевой губки при магниетермическом процессе получения циркония. Решетников Ф. Г., Обломеев Е. Н.,** Атомн. энергия, 1957, 2, № 5, 459—462

Путем введения в магний хорошо растворимых, но труднолетучих Sn и Al и анализа циркониевой губки (в различных ее местах) на содержание этих элементов установлено, что в начальной стадии процесса магниетермич. образования циркония р-ция восстановления $ZrCl_4$ жидким Mg происходит на поверхности расплавленной магниевой ванны преимущественно у стенок тигля, катализирующих р-цию. Получающийся при этом Zr образует донную и боковую губки. Верхняя губка, выше первоначального уровня жидкого Mg, появляется при установившемся режиме (800—850°) в результате р-ции паров $ZrCl_4$ и жидкого Mg, поднимающегося за счет капиллярных сил по ранее образовавшейся губке. Авторы приходят к выводу, что скорость р-ции определяется не столько площадью зеркала ванны, сколько периметром тигля. В случае применения тиглей большого размера рекомендуется вводить дополнительные перегородки, которые могут выполнять ту же роль, что и стенки тигля. А. Соловкин

28162. **Получение трансурановых элементов. Мак-Кей** (Preparation of trans-uranium elements. McKay H. A. C.), Nature, 1957, 180, № 4594, 1010—1012 (англ.)

О получении нобелия. В. Ш.

28163. **Новый элемент. Коулсон** (A new element. Coulson Thomas), J. Franklin Inst., 1957, 264, № 3, 237—238 (англ.)

О получении нобелия. В. Ш.

28164. **Получение нобелия. Милстед** (The preparation of nobelium. Milsted J.), Nature, 1957, 180, № 4594, 1012—1013 (англ.)

28165. **Пирофорные свойства металлов. Циммер** (Le proprietà piroforiche dei metalli. Zimmer E. L.), Energia nucl., 1957, 4, № 3, 182—186 (итал.)

28166. **Строение станната натрия. Вильямс, Пейс** (The structure of sodium stannate. Williams R. L., Pace R. J.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 4143—4144 (англ.)

ИК-спектр гидратированного станната Na (I) содержит сильную полосу 3597 ± 10 и слабую полосу 898 ± 5 $см^{-1}$, соответствующие вал. и деф. кол. OH. В спектре отсутствуют полосы, соответствующие наличию кристаллизационной воды. ИК-спектр показывает, что I обладает строением $Na_2[Sn(OH)_6]$. И. Рысс

28167. **Реакция гидрида натрия с метилборатом в растворителях. Новый удобный метод синтеза борогидрида натрия. Браун, Мид, Тирни** (The reaction of sodium hydride with methyl borate in solvents. Convenient new procedures for the synthesis of sodium borohydride. Brown Herbert C., Mead Edward J., Tierney Paul A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5400—5404 (англ.)

В отсутствие р-рителей NaH реагирует с $B(OCH_3)_3$, образуя $NaBH(OCH_3)_3$ (I) по ур-нию: $NaH + B(OCH_3)_3 \rightarrow I$ (1). При проведении р-ции в р-рителе диглиме ($CH_3O(CH_2)_2O(CH_2)_2OCH_3$) (II) первоначально образующийся по ур-нию (1) I, растворимый в II, быстро диспропорционируется: $4\,I \rightarrow NaBH_4 + 3NaB(OCH_3)_4$ (III) (2). $NaBH_4$ остается в р-ре, а III выпадает в осадок. В среде тетрагидрофурана (IV) также идет диспропорционирование I по ур-нию (2), но в этом случае III остается в р-ре, а $NaBH_4$ частично выпадает в осадок. Остальная часть $NaBH_4$ образует растворимый в IV комплекс 1 : 1 с III; комплексообразование увеличивается при 0°. При пропускании небольшого избытка B_2H_6 через р-р III в IV идет р-ция $3\,III + B_2H_6 \rightarrow 3NaBH_4 + 4B(OCH_3)_3$ (3) и получается $NaBH_4$ в виде осадка белых мелких частиц. По окончании р-ции отгоняют IV; выход колич., и р-ция (3) представляет удобный путь синтеза $NaBH_4$. И. Слоним

28168. **Некоторые особенности образования цирконата кальция.** Кузнецов А. К., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 10, 2327—2333

Изучен процесс образования $CaZrO_3$ с помощью термографич., рентгенографич., фазового хим. и электронномикроскопич. методов исследования. Начало р-ции образования $CaZrO_3$ $\sim 900°$; наиболее интенсивно р-ция протекает при 980—1240°. Образование соединения сопровождается увеличением пористости и объема образца; это обусловлено тем, что продукт р-ции, откалываясь от зерен ZrO_2, образует рыхлую массу. Из резюме автора

28169. **О природе дихлорида индия.** Пузако В. Д., Крылов Е. Н., Штольц А. К., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 8, 1753—1756

Для установления природы димерной молекулы $(InCl_2)_2$ исследована магнитная восприимчивость в системе $(InCl_2)_2$—InCl. Обнаружено, что диамагнитный $(InCl_2)_2$ после растворения его в расплавленном InCl становится парамагнитным и что кривая зависимости магнитной восприимчивости от состава имеет максимум. Так как величина эффективного магнитного момента 0,49 μ_B, соответствующая максимуму, отлична от теоретически рассчитанной (1,73 μ_B) при допущении полной диссоциации димера $(InCl_2)_2$ на парамагнитные молекулы-радикалы $InCl_2$, то возможен лишь частичный разрыв связи In—In. На основании полученных результатов авторы заключают, что структура Cl_2In—$InCl_2$ (Klemm W., Tilk W. T., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1932, 207, 175) лучше соответствует магнитным свойствам, чем структура $In^+[In^{3+}Cl_4]$, что не противоречит также данным рентгенофазового анализа. В. Зломанов

28170. **Строение и реакции N_2O_4.** Смит (The structure and reactions of dinitrogen tetroxide. Smith J. W.), Sci. Progr., 1957, 45, № 180, 653—663 (англ.)

Обзор. Библ. 22 назв. В. Ш.

28171. **Об йодидах тантала.** Чижиков Д. М., Рабинович Б. Н., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 11, 2513—2516

Йодид Ta получали нагреванием порошкообразного Ta в парах йода при т-ре, начиная с 550°. Методом рентгеноструктурного анализа получены данные об интенсивности линий и межплоскостных расстояниях, соответствующих три- и тетрайодидам Ta, отличающихся от таковых для йода и Ta. Термограмма йодида имеет на кривой нагревания три эндотермич. эффекта с минимумами при 150; 350 и 475°. Резюме авторов

28172. **Строение и реакционная способность анионов кислородных кислот переходных элементов. Часть III. Гипохромат-ион.** Бейли, Саймонс (Structure and reactivity of the oxyanions of transition metals. Part III. The hypochromate ion. Bailey N., Symons M. C. R.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 203—207 (англ.)

При сплавлении K_2CrO_4 (I) в отсутствие O_2 с большим избытком KOH и малым кол-вом воды (напр., 5 *г* KOH, 1 *г* H_2O и 0,1—0,01 *г* I) происходит восстановление I до желтовато-зеленого гипохромата CrO_4^{3-} (II) по ур-нию: $4CrO_4^{2-}$ (III) + $4OH^-$ = 4 II + + $2H_2O$ + O_2. В спектре поглощения застывшего сплава наблюден широкий максимум при 625 $m\mu$ (ε 250) и еще более интенсивный максимум при 365 $m\mu$; спектр отличен от спектра смеси III и $Cr(OH)_6^{3-}$ (IV). Наличие II подтверждено и характером температурной зависимости парамагнитного резонанса. При разбавлении водой II диспропорционируется на III и IV. Сплав II в KOH быстро окисляется действием O_2, Na_2O_2 или щел. р-ра H_2O_2. II не восстанавливается действием Na_2SO_3 или NaN_3. Часть II см. РЖХим, 1957, 59951. И. Рысс

28173. **Изучение реакции образования надурановой кислоты в растворе.** Гуревич А. М., Преображенская Л. Д., Комаров Е. В., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 10, 2307—2315

Изучена р-ция взаимодействия $UO_2(NO_3)_2$ с H_2O_2 в р-ре. Установлено образование надкислоты, отвечающей ф-ле $H_2U_2O_9$. Оценены константы диссоциации $H_2U_2O_9$: $K_1 \sim 10^{-7}$, $K_2 \sim 10^{-10}$, и рассчитана константа равновесия р-ции образования $H_2U_2O_9$, равная $2 \cdot 10^{-3}$. Из резюме авторов

28174. **Гексафторид платины.** Уэйнсток, Классен, Мам (Platinum hexafluoride. Weinstock Bernard, Claassen Howard H., Malm John G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 21, 5832 (англ.)

При пропускании F_2 под давл. 300 *мм* рт. ст. над нагретой пропусканием электрич. тока Pt-спиралью происходила экзотермич. р-ция образования PtF_4 и PtF_6 (I); последний конденсировался на находящейся непосредственно за спиралью поверхности, охлаждаемой жидким N_2. Из 10 *г* Pt получено 1,4 *г* очищ. I. Давление насыщ. пара I при 0° и 21° соответственно равно 29 и 96 *мм* рт. ст., т. пл. 56,7°. I изоструктурен OsF_6 и IrF_6, окрашен в темно-красный цвет; пар I сходен по цвету с паром Br_2. В контакте с SiO_2 или пирексом I медленно разлагается; в Ni-сосуде I сохраняется неделями. Np фторируется действием I до NpF_6. И. Рысс

28175. **Условия образования арсенатов трехвалентного таллия.** Фаворская Л. В., Столярова И. Е., КазССР. Гылым Акад. хабарлары. Изв. АН КазССР. Сер. горн. дела, металлургии, стр-ва и стройматериалов, 1957, вып. 4 (15), 53—58 (рез. каз.)

Установлено, что состав арсенатов таллия, осажденных из р-ров, содержащих мышьяк, зависит от pH среды. Отношение Cl : As колеблется от 1 : 2 при pH 1,6—2 до 1 : 0,5 при pH 8,7. Относительное уменьшение содержания мышьяка в осадках объясняется образованием в щел. среде основных арсенатов таллия типа $Tl(OH)_3 \cdot TlAsO_4$. Из резюме авторов

28176. **Сернистые соединения W и Mo, образующиеся в полисульфидной среде.** Давришева Т. А., Сообщ. АН ГрузССР, 1957, 18, № 6, 679—686

Окрашенное соединение W, образующееся в полисульфидной среде, содержит агрегированную вольфрамовую к-ту и серу и является, очевидно, комплексным анионом. Производное Mo, образующееся в полисульфидной среде, представляет собой сульфо- или оксисульфосоль Mo. Резюме автора

28177. **Хлорная кислота и ее производные. IV. Гидраты хлорной кислоты.** Зиновьев А. А., Бабаева В. П., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 9, 2188—2195

Исследованы уд. веса ϱ и вязкости η смесей $HClO_4$ и H_2O при 20, 55 и 75°. По мнению авторов, величины ϱ, η и $d\eta/dT$ указывают на существование гидратов $HClO_4$ с 1, 2, 2,5, 3 и 3,5 H_2O; эти гидраты существуют в р-ре и при 75° (последние три — в весьма диссоциированном состоянии). И. Рысс

28178. **Гидраты окислов и окислы железа, пригодные для получения ферромагнитных ферритов.** Краузе, Вольский (O wodorotlenkach i tlenkach żelazowych nadających się do otrzymywania ferromagnetycznych żelazinów. Krause Alfons, Wolski Włodzimierz), Roczn. chem., 1957, 31, № 1, 323—325 (польск.; рез. нем.)

Исследовались возможности получения ферромагнитных ферритов из ряда окислов и гидратов окислов железа. Получение ферритов состоит из операций растирания окисла с солью соответствующего металла и прокаливания. Лучшими исходными материалами являются γ-FeOOH и гётит; α-Fe_2O_3 непригоден. Обсужден механизм образования ферритов. J. Majchrowa

28179. **Новый простой метод получения ферромагнитных ферритов.** Краузе, Вольский (O nowej prostej metodzie otrzymywania ferromagnetycznych żelazinów. Krause Alfons, Wolski Włodzimierz), Roczn. chem., 1957, 31, № 1, 319—321 (польск.; рез. нем.)

Получены ферромагнитные ферриты путем увлажнения сухой γ-FeOOH водн. р-ром соли соответствующего металла. Смесь сушили и прокаливали при 350—1200°. Таким образом получены устойчивые ферриты Mg, Ba, Zn, Cd, Cu, Mn, Ni и Co. J. Majchrowa

28180. **Получение ферромагнитных ферритов термической обработкой соответствующих солей.** Краузе, Вольский (O otrzymywaniu ferromagnetycznych żelazinów przez termiczną obróbkę odpowiednich soli. Krause Alfons, Wolski Włodzimierz), Roczn. chem., 1957, 31, № 1, 327—328 (польск.; рез. нем.)

Ферромагнитные ферриты получены прокаливанием $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, смешанного растиранием с солью соответствующего металла. Таким образом получены ферриты Mg, Cu, Mn, Ni, Co, Sm и других металлов.
J. Majchrowa

28181. **Об этилацетоацетате двухвалентной меди.** Ситарамая (On cupric ethyl acetoacetate. Sitaramaiah G.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 7, 552—553 (англ.)

Методом термометрич. титрования установлено, что состав комплекса Cu(2+) с этилацетоацетатом отвечает ф-ле $Cu(C_6H_9O_3)_2$, что согласуется с данными о составе, полученными другими методами.
В. Зломанов

28182. **Константы устойчивости комплексов металлов с некоторыми N-диалкилдитиокарбаминовыми кислотами. Часть II. Комплексы меди в водно-этаноловых смесях различного состава.** Янссен (The stability constants of metal complexes of some N-dialkyldithiocarbamic acids. Part. II. Copper complexes in ethanol/water mixtures of various compositions. Janssen M. J.), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 9-10, 827—835 (англ.)

С применением описанного ранее (часть I, РЖХим, 1957, 57275) метода измерены константы устойчивости K ряда комплексов Cu(2+) в водно-спирт. смесях при 20±2° и ионной силе 0,01; в качестве сравнительного комплексообразователя применялись 8-оксихинолин-5-сульфокислота, а в 89%-ном спирте и оксихинолин. Экстраполяцией получены следующие значения логарифмов констант устойчивости в водн. р-рах для диметил-, дипропил- и циклотетраметилендитиокарбаматных комплексов Cu(2+): $\lg K_1$ 11,4, 12,5 и 10,9; $\lg K_2$ 10,3, 11,5 и 9,9; $\lg K$ 21,7, 24,0 и 20,8 (K_1 и K_2 — ступенчатые, а K — общая константа устойчивости). При экстраполяции использована зависимость K комплексных карбоксициклопентаметилендитиокарбаматов Cu(2+) от состава р-ра; для них в чистой воде $\lg K_1$ 11,9, $\lg K_2$ 10,5, $\lg K$ 22,4. И. Рысс

28183. **Электрометрическое изучение состава тиосульфатных комплексов одновалентной ртути.** Саксена (Electrometric studies on the composition of mercurous thiosulphate complexes. Saxena Ram Sahai), Z. analyt. Chem., 1957, 158, № 1, 24—30 (англ.)

Кондуктометрическим и потенциометрич. титрованием р-ров $Na_2S_2O_3$ р-рами $Hg_2(NO_3)_2$ установлено образование в р-ре комплекса $Na_2(Hg_2)_2(S_2O_3)_3$ и $Hg_2S_2O_3$. При обратном титровании имеется лишь 1 точка эквивалентности, отвечающая образованию $Hg_2S_2O_3$. В водн. р-рах изломы на кондуктометрич. кривых и максимумы изменения э.д.с. для потенциометрич. кривых несколько смещены. Конечные точки титрования в присутствии 20%-ного спирта точно соответствуют отношению $Hg_2(NO_3)_2 : Na_2S_2O_3 = 2:3$ и $3:1$, что позволяет использовать электрометрич. титрование для колич. определения Hg_2^{2+} и $S_2O_3^{2-}$ в р-ре. Выпадающий при титровании белый осадок тиосульфата Hg постепенно темнеет, превращаясь в сульфид, что, однако, не сказывается на точности определения. И. Слоним

28184. **О комплексных соединениях олова. IV.** Сумарокова Т., Литвяк И., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 5, 1125—1130

Произведено изучение вязкости, плотности и электропроводности систем $SnCl_4 \cdot 2C_6H_5COOH - CCl_3COOH$ (I), $SnCl_4 \cdot 2C_6H_5COOH - C_6H_5NO_2$ (II) и $SnCl_4 \cdot 2CH_3COOH - C_6H_5NO_2$ (III). Методами физ.-хим. анализа установлено отсутствие кислотно-основного взаимодействия между компонентами в системе I, образование комплексного соединения $SnCl_4 \cdot 2C_6H_5COOH \cdot C_6H_5NO_2$ в системе II и соединения $SnCl_4 \cdot 2CH_3COOH \cdot 2C_6H_5NO_2$ в системе III. Часть III см. РЖХим, 1958, 4085. В. Шмидт

28185. **О ферроцианидах циркония. I. О взаимодействии $ZrOCl_2$ с $Na_4[Fe(CN)_6]$ и $K_4[Fe(CN)_6]$ в водных растворах.** Тананаев И. В., Ионова Е. А., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 10, 2468—2474

По данным метода растворимости в системе $ZrOCl_2$ (I) — $Na_4[Fe(CN)_6]$ (II) — H_2O при отношении I : II в р-ре от 0,30 до 1,20 выпадает осадок $ZrO[ZrO(OH)]_2[Fe(CN)_6]$ (III). Осадок III не вступает во взаимодействие с II и потому смешанные ферроцианиды в данной системе образовываться не могут. В системе I — $K_4[Fe(CN)_6]$ (IV) — H_2O образование осадка начинается с отношения IV : I = 0,15—0,20, но при повышении отношения IV : I до 0,22—0,24 осадок пептизируется. Начиная с отношения IV : I = 0,25 Zr осаждается количественно в виде $[ZrO(OH)]_4[Fe(CN)_6]$ (V). С дальнейшим повышением отношения IV : I выпадает смесь III и V. При отношении IV : I > 0,33 в осадок выпадает III. Образование III и V в системе I — IV — H_2O установлено методами растворимости, потенциометрич. титрования и измерения кажущегося объема осадков. Хотя V в системе с II не обнаружен, авторы предполагают одинаковый химизм образования ферроцианидов в обеих исследованных системах. Нормальный ферроцианид Zr или смешанные ферроцианиды Zr и щел. металлов в обеих системах не образуются. Н. Полянский

28186. **К вопросу о строении комплексных соединений сурьмы.** Климов В., Усанович М., Сумарокова Т., КазССР Гылым Акад. хабарлары, Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1957, вып. 2 (12), 14—19 (рез. каз.)

Установлено, что при электролизе р-ров, образуемых $SbCl_3$ с CH_3COOH, последняя переносится к катоду, т. е. входит в состав комплексного катиона. Доказана следующая схема электролитич. диссоциации комплексных соединений трихлорида сурьмы: $SbX_3 + A \rightleftarrows [SbX_2 \cdot A]^+ + X^-$, где A — аддeнд. Резюме авторов

28187. **Спектрофотометрическое исследование хлоридных комплексов висмута.** Ньюман, Хьюм (A spectrophotometric study of the bismuth-chloride complexes. Newman Leonard, Hume David N.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 17, 4576—4581 (англ.)

Измерены УФ-спектры поглощения р-ров, содержащих 15 *мг/л* Bi и различные конц-ии Cl^-. Описанным ранее (РЖХим, 1958, 17342) методом показано, что в р-ре образуется 5 хлоридных комплексов Bi и вычислены их ступенчатые константы образования: $[BiCl^{2+}]/[Bi^{3+}][Cl^-] = 270 \pm 5$; $[BiCl_2^+]/[BiCl^{2+}][Cl^-] = 900 \pm 100$; $[BiCl_3]/[BiCl_2^+][Cl^-] = 20 \pm 10$; $[BiCl_4^-]/[BiCl_2^+][Cl^-]^2 = 60 \pm 5$; $[BiCl_4^-]/[BiCl_3][Cl^-] = 2{,}7 \pm 1$; $[BiCl_5^{2-}]/[BiCl_4^-][Cl^-] = 3{,}0 \pm 0{,}5$. Комплексам $BiCl_5^{2-}$,

$BiCl_4^-$, $BiCl_3$, $BiCl_2^+$, $BiCl^{2+}$ и иону Bi^{3+} соответствуют максимумы поглощения 327±1, 317±2, 300±10, 255±10, 238±2, 222±1 *мμ*; определены значения соответствующих коэф. экстинкции. Величины констант образования и характеристики поглощения $BiCl^{2+}$ и $BiCl_2^-$ определены при ионной силе 1,0 в присутствии $HClO_4$; остальные константы — в р-ре 1,0 *М* по $HClO_4$ и 4,0 *М* по ($NaCl + NaClO_4$) при ионной силе 5,0. И. Слоним

28188. **Спектрофотометрическое исследование смешанных хлоридных и бромидных комплексов висмута. Ньюман, Хьюм** (A spectrophotometric study of the mixed ligand complexes of bismuth with chloride and bromide. Newman Leonard, Hume David N.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 17, 4581—4585 (англ.)

Сняты УФ-спектры поглощения р-ров, содержащих 15 *мг/л* Bi, 1 *М* $HClO_4$ и различные конц-ии Cl^- и Br^- при общем содержании галогенид-ионов 4,0 *М* и ионной силе 5,0. Описанным ранее (РЖХим, 1958, 17342) методом показано, что в дополнение к комплексам $BiBr_5^{2-}$ и $BiCl_5^{2-}$ образуются смешанные комплексы $BiBr_4Cl^{2-}$, $BiBr_2Cl_3^{2-}$, $BiBrCl_4^{2-}$ и в небольшом кол-ве $BiBr_3Cl_2^{2-}$. Рассчитаны ступенчатые константы образования комплексов: $[BiBr_5^{2-}][Cl^-]/[BiBr_4Cl^{2-}][Br^-] = 0{,}55 \pm 0{,}05$; $[BiBr_4Cl^{2-}][Cl^-]^2/[BiBr_2Cl_3^{2-}][Br^-]^2 = 3{,}3 \pm 0{,}05$; $[BiBr_4Cl^{2-}][Cl^-]/[BiBr_3Cl_2^{2-}][Br^-] \approx 0{,}3 \pm 0{,}2$; $[BiBr_2Cl_3^{2-}][Cl^-]/[BiBrCl_4^{2-}][Br^-] = 5{,}9 \pm 0{,}9$; $[BiBrCl_4^{2-}][Cl^-]/[BiCl_5^{2-}][Br] = 17 \pm 2$.

И. Слоним

28189. **Реакция ванадата с дифенилкарбазидом. Бос** (The reaction of vanadate with diphenylcarbazide. Rose Monisha), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 19, 511—512 (англ.)

Дифенилкарбазид (I) и дифенилкарбазон (II) дают в нейтр. или слабокислой среде красно-фиолетовое окрашивание с V(5+); при увеличении конц-ии к-ты окраска переходит в желтую или коричневую. Повидимому, р-ция связана с восстановлением V(5+) до V(4+) и комплексообразованием, так как VO^{2+} при pH 4—5 дает окраску лишь с II, но не с I. Комплекс (III) VO^{2+} с II получен в виде темно-фиолетовых кристаллов при р-ции спирт. р-ра II с водн. р-ром ванадата аммония в кислой среде. III растворим в спирте, $CHCl_3$, C_6H_6 и других органич. р-рителях; в воде нерастворим, но растворяется в 0,1 н. р-ре щелочи и выпадает при подкислении. Сухой III устойчив, в нейтр. и щел. р-рах разлагается через 1—2 дня. Спектр III идентичен спектрам смесей ванадата с I, максимум поглощения при 530—535 *мμ*. III адсорбируется из спирт. р-ра на Al_2O_3, что свидетельствует о наличии свободных полярных групп. Отношение V : II в III равно 1 : 2; III кристаллизуется с 2 молекулами H_2O, при высушивании в вакууме над H_2SO_4 теряет воду. И. Слоним

28190. **Кинетика акватации *цис*-дихлоро-*бис*-(этилендиамин)хроми-иона. Селбин, Бейлар** (The kinetics of aquation of cis-diehloro-*bis*-(ethylenediamine)-chromium (III) ion. Selbin Joel, Bailar John C., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4285—4289 (англ.)

В 0,1 н. HNO_3 активация иона *цис*-$[CrEn_2Cl_2]^+$ (I), протекает в 2 стадии: I + $H_2O \rightarrow$ *цис*-$[CrEn_2Cl(H_2O)]^{2+}$ (II) + Cl^- и II + $H_2O \rightleftarrows$ *цис*-$[CrEn_2(H_2O)_2]^{3+}$ + Cl^-. 1-й процесс протекает по р-ции псевдопервого порядка; между 20—30° константа скорости (сек.$^{-1}$) $k_1 = 9{,}65 \cdot 10^{11} \exp(-21\,100/RT)$; для процесса акватации $\Delta E^{\neq} = 21{,}1$, $\Delta H^{\neq} = 20{,}5$, $\Delta F^{\neq}_{298} = 22{,}2$ *ккал*, $\Delta S^{\neq} = -5{,}72$ энтр. ед. и $\lg Z = 11{,}98$. Освещение и изменение ионной силы практически не влияют на скорость р-ции. Значения k_2 для второго процесса (сек.$^{-1}$) равны $\sim 1{,}0 \cdot 10^{-5}$ при 20° и $2{,}8 \cdot 10^{-5}$ при 25°. Результаты измерений уд. вращения р-ров *l*-*цис*-I во времени объяснены так, что они вызваны в основном образованием оптически активного хлороаквокомплекса, испытывающего рацемизацию. Сходство свойств и кинетики акватации комплексов Co(3+) и Cr(3+) авторы связывают с тем, что три 3*d*-орбиты атома Co(3+), не участвующие в d^2sp^3-гибридизации, заполнены, а те же орбиты атома Cr(3+) заполнены наполовину. И. Рысс

28191. **К исследованию конденсации вольфрамат-ионов. Лишка, Плшко** (Príspevok k sledovaniu kondenzacie volfrámanových iónov. Liška M., Plško E.), Chem. zvesti, 1957, **11**, № 7, 390—393 (словацк.; рез. русск., нем.)

Опытами по интерферометрич. титрованию водн. р-ра Na_2WO_4 сильными неорганич. к-тами установлено, что на кривой зависимости показателя преломления от состава р-ра находятся 2 минимума, соответствующие отношениям 1,15H+ : 1W и 1,6H+ : 1W. Результаты измерений не указывают на присутствие в водн. р-ре ионов $W_2O_7^{2-}$. Резюме авторов

28192. **Тетрагетерополикислоты с центральным атомом фосфора. VII. Кокорин А. И.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 3, 549—556

Разработаны оптимальные условия синтеза и выделены в свободном состоянии 4 тетрагетерополикислоты с центральным атомом P, содержащие в качестве аддендов одновременно, Mo, W и V в различных отношениях: $H_7[P(Mo_2O_7)_4W_2O_7V_2O_6] \cdot nH_2O$ (I), $H_7[P(Mo_2O_7)_3(W_2O_7)_2V_2O_6] \cdot nH_2O$ (II), $H_7[P(Mo_2O_7)_2(W_2O_7)_3V_2O_7] \cdot nH_2O$ (III) и $H_7[P(Mo_2O_7)(W_2O_7)_4V_2O_6] \cdot nH_2O$ (IV). При синтезе исходили из стехиометрич. кол-в применяемых в-в (кроме V, соль которого бралась в 2-кратном избытке). Навески $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ растворяли в 5-кратном, а $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ — в 3-кратном кол-ве воды; эти в-ва предварительно переводили в мета-соединения добавлением рассчитанного кол-ва 6 н. HCl. В горячий р-р образовавшегося метавольфрамата вводили горячий р-р метамолибдата Na. Р-р приобретал при этом темно-красный цвет. Смеси исходных в-в ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, метавольфрамата, метамолибдата и $NaVO_3$) кипятили 2 часа. Получение эфирата и дальнейшие операции проводились, как при синтезе фосфорномолибденовольфрамовых тригетерополикислот. **I — IV** кристаллизуются в виде оранжевых правильных октаэдров, иногда со срезанными углами. Содержание кристаллизационной воды велико ($n = 29—32$); при нагревании до 160° кристаллизационная вода удаляется. Затем при нагревании до 260° в течение 5 час. не происходит изменения в весе. Конституционная вода удаляется при длительном нагревании до 460°, что сопровождается разрушением **I — IV** с образованием окислов компонентов. Потенциометрич. титрованием 0,2 н. KOH и измерением электропроводности найдено, что **I** имеет 5 замещенных на калий ионов водорода, а **II**, **III** и **IV** шестиосновны. **I — IV** дают с CsCl ярко-желтые осадки, с $TlNO_3$ — объемистые оранжевые осадки не растворимые на холоду в разб. (1 : 1) неорганич. к-тах. Осадки, образующиеся с нитратами Th (желтые), Zr (светло-оранжевые), Ag и Hg (светло-фиолетовые), растворяются на холоду в HNO_3 (1 : 1). **I — IV** осаждаются уротропином, купфероном, 8-оксихинолином, пирогаллолом, пирамидоном, диметилглиоксимом, бензидином в виде осадков от желтого до оранжево-коричневого цвета, трудно растворимых в разб. (1 : 1) неорганич. к-тах. **I — IV** восстанавливаются солями Fe(2+), Sn(2+), Ti(3+) и Sb(3+) дифенилкарбазидом, дифениламином, гидрохиноном и тиомочевиной. Кристаллы **I — IV** хорошо растворимы в $C_4H_{11}OH$, *изо*-$C_4H_{11}OH$, лед. CH_3COOH, CH_3COCH_3. Сделаны главные обобщения исследований по три-

и тетрагетерополикислотам. Часть VI см. РЖХим, 1958, 20882. Ю. Муромский

28193. **Потенциометрическое исследование молибдатов. Биэ, Швинг** (Contribution à l'étude potentiométrique des molybdates. Byé Jean, Schwing Jean-Paul), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 8-9, 1023—1027 (франц.)

С целью определения изогидрич. точки (ИТ) измерены pH р-ров Na_2MoO_4 с различными добавками HCl. Для получения устойчивых значений потенциала необходимо дважды перекристаллизовать из спирта хингидрон, используемый для индикаторного электрода; такой очисткой достигается удаление избытка гидрохинона. В качестве электрода сравнения применяют Ag-электрод, потенциал которого проверяют по другому такому же электроду, погруженному в воду при комнатной т-ре. Применив пару из хингидронного и Ag-электродов, авторы не наблюдали тех кинетич. эффектов, которые были описаны (Carpeni G., C. r. Acad. sci., 1947, **224**, 1012) при измерении pH смесей молибденовой к-ты и молибдата натрия с помощью стеклянного электрода. По данным авторов, в системе Na_2MoO_4 — HCl при постоянной конц-ии NaCl (2 *M*), но переменной конц-ии HCl, ИТ линейно изменяется с повышением т-ры от 0° до 80°. С понижением т-ры ИТ смещается в сторону меньших добавок HCl. В том же направлении смещается ИТ с повышением конц-ии NaCl в р-ре. По мнению авторов, в области ИТ существуют конденсированные ионы с 4 атомами Mo, а также «псевдоформы» с 6—7 атомами Mo. Н. Полянский

28194. **Исследование лаков, образующихся при действии молибдата аммония на тионин. Енсен, Марквьелль, Тайо** (Etude des laques formées par action du molybdate d'ammonium sur la thionine. Jensen Raymond, Marquevielle Jean, Tayeau Francis), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 10, 1142—1144 (франц.)

Лаки тионина (I) с тримолибдат-ионом (II) получены взаимодействием насыщ. р-ра *I* с переменными кол-вами молибдата аммония (III). При добавлении небольшого кол-ва III к I сначала наблюдается значительное понижение pH. С дальнейшим увеличением добавок I pH возрастает, а затем снова резко падает в связи с образованием комплекса между I и III. Образующийся комплекс авторы рассматривают как соединение II с I состава $(H_2Mo_6O_{21})\cdot(C_{12}H_9N_3S)_4$, к которому может присоединяться до 4 молекул I. Окраска соединений изменяется с изменением их состава от синей до фиолетовой. Изменение окраски авторы связывают с адсорбцией лаком ионов NH_4^+ и происходящим при этом понижением pH р-ра. При конц-ии III порядка 5,5 *г/л* образуется лак иного состава. На холоду выпадает соединение I с II, удерживающее переменные кол-ва II. Если же при той же конц-ии III р-цию проводить при нагревании, то образующийся лак, как и при меньшем содержании III в р-ре, присоединяет до 4 молекул I. Лаки, полученные при конц-ии III $\sim$ 5,5 *г/л*, малорастворимы в воде, но растворяются при ее подщелачивании или подкислении. Н. Полянский

28195. **О составе и устойчивости некоторых фтороалюминатов в растворе. Тананаев И. В., Виноградова А. Д.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 10, 2455—2467

Образование комплексных фтороалюминатов исследовалось методом определения растворимости CaF_2 (I) в р-рах, содержащих $Al(NO_3)_3$ (II), $AlCl_3$ (III) или $Al_2(SO_4)_3$ (IV). С увеличением конц-ии II, III или IV в р-ре растворимость I быстро возрастает, что авторы объясняют образованием комплексов. По данным определения растворимости, образующийся комплекс имеет состав AlF_2^+ и характеризуется константой нестойкости $0{,}87\cdot10^{-9}$. В соответствии с предположением об образовании AlF_2^+, растворимость I в II понижается с увеличением конц-ии NaF или AlF_3 в р-ре, достигая величины его растворимости в воде при отношении NaF : II или AlF_3 : II, равном 2. По мнению авторов, предлагаемый метод может быть установлен непосредственно по кривой растворимости. По ходу кривой изменения растворимости I в р-рах солей алюминия, содержащих добавки роданидов, тартратов или цитратов, можно приблизительно оценить степень диссоциации образующихся соединений Al. Так, ионы SCN^- характеризуются слабо выраженным комплесообразованием с Al^{3+}, а анионы лимонной к-ты образуют с Al^{3+} более прочный комплекс, чем анионы винной к-ты. Р-ция образования комплекса AlF_2^+ использована для определения произведения растворимости фосфата и оксихинолята Al, которое найдено равным соответственно $3{,}87\cdot10^{-11}$ и $1\cdot10^{-19}$. Соответствующие значения растворимости этих солей в воде составляют $6{,}2\cdot10^{-6}$ и $1{,}35\cdot10^{-5}$ *моль/л*. Н. Полянский

28196. **Тетрафтороборат пиридиния. Рысс И. Г., Идельс С. Л.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 9, 2270—2272

Оптически анизотропные дендриты $C_5H_5NHBF_4$ (I) выделены нейтр-цией р-ра HBF_4, полученного введением H_3BO_3 в 40%-ную HF, взятую с 5%-ным избытком, пиридином и охлаждением маточного р-ра во льду; выход I 60%. Растворимость I при 28° в CH_3OH равна 11,0%, в C_2H_5OH 3,73%; растворимость в воде 0° 22,22, 28° 53,43, 50° 68,79, 82—86° 78,7 и 167—176° 92,5% (последние две цифры определены визуально-политермич. методом); донной фазой при всех т-рах был безводн. I. В C_6H_6 и в эфире I нерастворим. Т. пл. I 217°. I устойчив при 108°; при 137° происходит улетучивание I, вызываемое разложением I $\rightleftarrows$ $C_5H_5N + HF + BF_3$. И. Рысс

28197. **Гексафтороманганеаты Ba, Sr, Ca и Mg. Хоппе, Блинне** (Hexafluoromanganate (IV) der Elemente Ba, Sr, Ca und Mg. Hoppe Rudolf, Blinne Klaus), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 291, № 5-6, 269—275 (нем.)

Комплексы $MMnF_6$, где M — Ba (I), Sr (II), Ca (III) и Mg (IV), получены действием F_2 на $BaMnO_4$ (400°), $SrMnO_3$ (300—400°), эквимолярные смеси сульфатов и хлоридов Ca и Mn, а также Mg и Mn (500—550°). I—III окрашены в желтый цвет, IV имеет оранжевый оттенок. I—IV гидролизуются водой и диспропорционируются действием NH_4OH. I и II устойчивы в вакууме до 450°, III и IV разлагаются при $\sim$400°. I начинает восстанавливаться в токе H_2 при 250°; помимо HF образуется красное в-во (возможно, $BaMnF_5$). Магнитная восприимчивость I—IV соответствует закону Кюри, эффективные магнитные моменты их равны 3,8—3,9 μ_B. Дебаеграммы I и II и $BaTiF_6$ сходны; гексагон. ячейки I и II имеют параметры *a* 7,35 и 7,02 и *c* 7,09 и 6,78 A; комплексы содержат правильные октаэдры MnF_6^{2-} с расстояниями Mn — F = 1,73—1,75 A. Дебаеграммы III, IV и VF_3 очень сходны; параметры гексагон. ячеек III и IV равны: *a* 5,21 и 5,01 и *c* 14,13 и 13,17 A; в IV проявляется статистич. распределение ионов Mg^{2+} и Mn^{4+}. ϱ(рент.) II 4,43, III 3,07, IV 3,39; значения ϱ (II 4,13, III 3,16, IV 3,30) определены приблизительно вследствие р-ций в-в со стенками пикнометра. И. Рысс

28198. **Взаимодействие солей марганца с сегнетовой солью. Комлев** (Взаємодія солей марганцю з сегнетовою сіллю. Комлєв О. Й.), Доповіді та повідомлення. Львівськ. ун-т, 1957, вип. 7, ч. 3, 214—217 (укр.)

Полярографически исследовано взаимодействие $MnCl_2$ с $KNaC_4H_4O_6$ при мол. отношении $KNaC_4H_4O_6 : MnCl_2$ от 0 : 1 до 100 : 1. Установлено, что стойких комплексных соединений не образуется. В. Штерн

28199. Цианидно-1,10-фенантролиновые комплексы двухвалентного железа. Шильт (The cyanide-1,10-phenanthroline complexes of iron (II). Schilt Alfred A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5421—5425 (англ.)

Спектрофотометрически методом непрерывных изменений исследованы р-ры ферроина и KCN, а также $K_4[Fe(CN)_6]$ и 1,10-фенантролина (Phen). Установлено образование $[FePhen_2(CN)_2]$ (I) и $[FePhen(CN)_4]^{2-}$ (II); мол. вес труднорастворимого в воде I подтвержден криоскопически в *м*-динитробензоле. Изучены спектры поглощения р-ров I в $CHCl_3$ (III), в смесях III и спирта, спирта и воды, р-ров II в воде, а также растворимость I в воде и в водн. р-рах ряда реагентов. Вычислены константы равновесия (*K*) при 10, 25 и 40° следующих р-ций: $I + Phen \rightleftarrows [FePhen_3]^{2+}$ (IV) $+ 2CN^-$ ($6 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-5}$); $I + 2CN^- \rightleftarrows II + Phen$ ($6 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-5}$); $2I \rightleftarrows IV + II$ ($4 \cdot 10^{-11}$, $1{,}4 \cdot 10^{-10}$ и $4{,}1 \cdot 10^{-10}$); $IV + 4CN^- \rightleftarrows II + 2Phen$ (1, 1, 1). При 25° значения *K* р-ций $II \rightleftarrows Fe^{2+} + Phen + 4CN^-$ и $I \rightleftarrows Fe^{2+} + 2Phen + 2CN^-$ равны соответственно $5 \cdot 10^{-22}$ и $5 \cdot 10^{-27}$. И. Рысс

28200. Ассоциация ферроцианид-ионов с различными катионами. Коэн, Плейн (The association of ferrocyanide ions with various cations. Cohen Stephen R., Plane Robert A.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 8, 1096—1100 (англ.)

Изучены спектры поглощения в видимой и УФ-областях $K_4[Fe(CN)_6]$ (I) и $K_3[Fe(CN)_6]$ (II) в водн. р-рах при 25°. Спектр I не подчиняется закону Бера, коэф. погашения для 320—250 $m\mu$ незначительно уменьшаются с ростом конц-ии или при введении солей K, Ba или Mg. Эффект приписан образованию ионных пар $KFe(CN)_6^{3-}$, $BaFe(CN)_6^{2-}$ и $Mg(H_2O)_6Fe(CN)_6^{2-}$, термодинамич. константы образования которых равны соответственно 237, 6300 и 6500; расстояния наибольшего сближения в ионных парах, вычисленные по теории Бьеррума — Фуосса, равны 4,17, 6,00 и 5,69А; согласие с оцененными исходя из кристаллич. радиусов величинами (5,0, 5,0 и 5,6) указывает на преимущественно электростатич. характер ассоциации. Ассоциация Ba^{2+} и $Fe(CN)_6^{4-}$ (III) в смесях изопропилового спирта и воды с диэлектрич. постоянной $\geqslant 70{,}7$ также соответствует теории Бьеррума — Фуосса. В р-рах I, содержащих высокую конц-ию KCl, проявляются признаки образования ионного триплета $K_2Fe(CN)_6^{2-}$. Спектры поглощения р-ров TlCl (IV) и его смесей с I указывают на ассоциацию IV и взаимодействие иона Tl^+ и III; обнаружено также взаимодействие III с ионами NH_4^+ и гуанидиния. Спектр II не изменяется в присутствии ионов NH_4^+, $N(CH_3)_4^+$, Mg^{2+}, Ba^{2+} и Tl^+. И. Рысс

28201. Синтез и изучение некоторых физико-химических свойств сульфатопентамминкобальтибисульфата. Фиалков Я. А., Панасюк В. Д., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 5, 1007—1014

Внесены уточнения в метод синтеза $[Co(NH_3)_5SO_4]HSO_4 \cdot 2H_2O$ (I), позволившие получить I с высоким выходом и в свободном от примесей виде. Исходным в-вом для синтеза I служил $[Co(NH_3)_5H_2O]_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$ (II), получаемый при нагревании $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ с избытком конц. H_2SO_4. Кристаллы I выделялись при охлаждении р-ра, полученного после 4-часовой обработки II избытком конц. H_2SO_4 при 100°. Показано, что 50% ионов SO_4^{2-} в I находятся во внутренней сфере комплекса и не осаждаются при действии хлоргидрата бензидина при 20—30°. Изучена электропроводность водн. р-ров I в зависимости от времени и конц-ии I. Сняты спектры поглощения свежеприготовленного и выдержанного 16 суток водн. р-ров I. Полученные результаты указывают на большую устойчивость иона $[Co(NH_3)_5SO_4]^+$ в кислых р-рах. Изучена кинетика изотопного обмена ионов SO_4^{2-} в водн. р-рах I. При всех исследованных т-рах и конц-иях р-ция изотопного обмена хорошо описывается ур-нием кинетики 1-го порядка. Рассчитана величина энергии активации процесса изотопного обмена, равная 25 *ккал/моль*. При увеличении конц-ии I скорость изотопного обмена увеличивается, откуда авторы делают вывод о бимолекулярном механизме процесса обмена. Показано, что скорость обмена не зависит от конц-ии внешнесферных ионов SO_4^{2-}. На основании результатов изучения зависимости скорости обмена от т-ры и конц-ии авторы высказывают предположение, что обмен в изучаемой системе протекает через промежуточное образование иона $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$. В. Шмидт

28202. Изучение комплексных соединений дихлоротетрапиридинкобальти-иона. Спаку, Яну, Николау (Studiu asupra clasei de complecşi diclorotetrapiridin cobaltici şi combinaţii noi din aceasta clasa. Spacu P., Ianu A., Nicolau E.), An. Univ. «C. J. Parhon». Ser. ştiinţ. natur., 1957, № 15, 73—81 (рум.; рез. русск., франц.)

Получены $[CoPy_4Cl_2]X$, где X — $Cl \cdot 6H_2O$ (I), ClO_3, ClO_4, $Cr_2O_7 \cdot 2HCl$, $Cr_2O_7 \cdot 6H_2O$, MnO_4 и VO_3, а также $[CoCl_4]H_2Py_2$ и $[Co(SCN)_4]H_2Py_2 \cdot HSCNPy$. I получен с выходом 47%. Проведены р-ции замещения Py другими группами. По резюме авторов

28203. О действии гидразина на динитротетрамминкобальтинитрат в присутствии углекислого газа. Гогоришвили П. В., Цицишвили Л. Д., Каркарашвили М. В., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 3, 532—535

При действии $N_2H_4 \cdot H_2O$ и CO_2 на *цис*- и *транс*-изомеры динитротетрамминкобальтинитрата получено внутрикомплексное соединение состава $(N_2H_3COO)_2Co(N_2H_4)_2$ (I) (оранжевые кристаллы), в котором остатки гидразинкарбоновой к-ты замыкают с Co 5-членные циклы, а молекулы N_2H_4 занимают по одному координационному месту. I труднорастворим в воде и является плохим электролитом; кристаллизуется в тригональной сингонии, n_1 1,6285, n_2 1,5985. Двухвалентность Co в I подтверждается измерением магнитной восприимчивости, которая соответствует 4,84 μ_B. При действии на холоду 1—2 молей HCl на I происходит отщепление обеих молекул N_2H_4 с образованием $(N_2H_3COO)_2Co \cdot 2H_2O$ (розового цвета), а при нагревании $(N_2H_3COO)_2Co$. Действие 3—4 молей HCl приводит к размыканию циклов, разрушению N_2H_3COOH и образованию гидразинатов Co. А. Аблов

28204. О валентности кобальта в солях ряда декаммин-μ-пероксокобальти(3)-кобальте(4). Хахам И. Б., Рейбель И. М., Тр. Кишеневск. с.-х. ин-т, 1956, 11, 159—163

Авторы полагают, что предложенную Вернером структурную ф-лу для 2-ядерных аммиакатов ряда декаммин-μ-пероксокобальти(3)-кобальте(4) с 3- и 4-валентным кобальтом нельзя считать обоснованной и однозначно подтвержденной магнитными данными. Наличие неспаренного электрона можно объяснить и образованием в качестве мостика O_2^- и предложить ф-лу $[(NH_3)_5Co(3+)(O_2^-)Co(3+)(NH_3)_5]^{5+}$. Изменения ионной электропроводности, анализы полярограмм 2-ядерных аммиакатов Co и определение их окислительных потенциалов не подтвердили наличия Co(4+) в рассматриваемых комплексах. А. Аблов

28205. Устойчивость двуядерных комплексных аммиаков кобальта. Хахам И. Б., Рейбель И. М., Тр. Кишиневск. с.-х. ин-та, 1956, 11, 165—168

Сравнение катионов $[(NH_3)_5Co(3+)O_2Co(4+)(NH_3)_5]^{5+}$ (I) и $[(NH_3)_5Co(3+)O_2Co(3+)(NH_3)_5]^{4+}$ (II) показывает, что водородные ионы оказывают стабилизирующее действие на I, что объяснено, исходя из представлений А. А. Гринберга о кислотных свойствах NH_3; ион II мгновенно разлагается в водн. р-ре с выделением кислорода и устойчив только в сильноаммиачном р-ре. Величина потенциала полуволны при полярографич. исследовании этих соединений не может служить критерием устойчивости, так как их восстановление необратимо. Авторы предлагают в качестве условной меры для сравнения устойчивости комплексных соединений изменение их мол. электропроводности с разбавлением или во времени. А. Аблов

28206. **Исследования по химии координационных соединений. I. Влияние растворителя на некоторые *бис*- (N-алкилсалицилальдимин)- никело-комплексы.** **Саккони, Паолетти, Дель-Ре** (Studies in coördination chemistry. 1. The effect of solvents on some bis-(N-alkylsalicylaldimine)-nickel (II) complexes. Sacconi Luigi, Paoletti Piero, Del Re Giuseppe), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 15, 4062—4067 (англ.)

Измерены магнитные восприимчивости, спектры поглощения и диэлектрич. поляризация *бис*-(N-алкилсалицилальдимин)-никело-комплексов с алкилами — CH_3 (I), C_2H_5, *н*-C_3H_7, *н*-C_4H_9 и *н*-C_5H_{11} в р-рах и в кристаллич. состоянии. В твердом состоянии все комплексы диамагнитны, что указывает на плоскую dsp^2-конфигурацию. В р-рах $CHCl_3$, C_6H_6, диоксане и пиридине все комплексы парамагнитны с μ(эфф.) до $\sim 3\mu_B$, что указывает на наличие равновесия между диа- и парамагнитной формами. Разность между $P_{2\infty}$ в C_6H_6 и диоксане и $P_{эл}$ (вместо последней было взято значение R_D) принята равной $P_{ат}$, так как при предположении, что $P_{ат}$ составляет 17—26% от $P_{эл}$ в C_6H_6 и 21—44% в диоксане, дипольные моменты равны нулю, а у других комплексных соединений известны $P_{ат}$, превосходящие эти величины. Тот факт, что $\mu = 0$, отвергает плоскую *цис*- и тетраэдрич. структуру комплексов в р-рах, оставляя возможной только плоскую *транс*-структуру. В спектрах поглощения всех комплексов в $CHCl_3$ имеются 3 полосы при 326, 414—418 и 610—620 *мμ*. В C_6H_6 и диоксане они смещаются на 3—25 и 2—20 *мμ* соответственно. Полоса 610—640 *мμ* отнесена к запрещенному $3d - 3d$-переходу в центральном атоме, причем предполагается наличие незаполненной $3d$-оболочки при растворении комплексов. Полоса 420 *мμ* является характеристич. для внутрикомплексных соединений Ni(2+). В спектре твердого I наблюдается полоса 354 *мμ*, которая у остальных в-в смещается и расщепляется с ростом алкильной цепи, переходя в полосы, наблюдаемые у р-ров. На кривых поглощения I в C_6H_6 имеется изобестич. точка при 445 *мμ*, что указывает на равновесие двух поглощающих форм. По мнению авторов, второй, парамагнитной формой, является плоская структура со связями за счет $4s4p^24d$-орбит («внешний комплекс»), тогда как в твердых в-вах из-за влияния поля кристалла, вызывающего спаривание всех спинов, имеется только «внутренний» $3d4s4p^2$-комплекс. Отмечена зигзагообразная зависимость P(ат.), μ(эфф.) и т-ры плавления от числа атомов C в алкильной цепи; зависимость объясняется тем, что амины с нечетным числом атомов C имеют меньшие pK_a, более слабые донорные свойства и дают комплексы с более полярными связями, более близкие к типу «внешних» комплексов. М. Дяткина

28207. **Цитратный комплекс никеля. Патнаик, Пани** (Citrate complex of nickel. Patnaik Rabindra Kumar, Pani S.), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 8, 619—628 (англ.)

Потенциометрическим методом изучено образование комплексов Ni^{2+} с лимонной к-той (H_3Cit) в области pH 2,5—7. При pH до 3,5 идет р-ция $Ni^{2+} + H_3Cit \rightarrow [NiHCit] + 2H^+$ с константой равновесия $K = 7{,}97 \cdot 10^{-5}$ и образуется нейтр. комплекс [NiHCit]. Авторы считают, что координационное число Ni в комплексе равно 4 и он содержит 1 молекулу H_2O. При повышении pH отщепляется H^+ от карбоксильной группы (константа диссоциации $1{,}75 \cdot 10^{-4}$) и образуется комплексный анион $[NiCit]^-$. При р-ции среды, близкой к нейтр., отщепляется H^+ из H_2O (константа диссоциации $1{,}35 \cdot 10^{-8}$) и образуется гидроксокомплекс. И. Слоним

28208. **Внутрикомплексные соединения двухвалентного никеля с пиколиновой кислотой. Грин** (Chelate compounds of nickel (II) with picolinic acid. Green R. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 21, 5608—5611 (англ.)

Спектрофотометрически исследовано образование комплексов Ni(2+) с пиколиновой к-той (HA) при 25° и ионной силе, не превышающей 10^{-3}. Логарифмы констант образования NiA^+, NiA и NiA_2^- равны соответственно 6,68, 5,98 и 5,12 и выше найденных другими авторами методом потенциометрич. титрования с измерением pH. Обсуждены источники ошибок потенциометрич. метода. И. Рысс

28209. **Реакция нитрования хлоропалладита. Черняев И. И., Муравейская Г. С.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 4, 772—775

Подтверждено, что при действии стехиометрич. кол-в $NaNO_2$ на $M_2[PdCl_4]$ из расчета замещения одного, двух, трех и четырех атомов хлора происходит последовательное замещение атомов хлора нитрогруппой с образованием моно-, ди-, три- и тетранитросоединений. Для выделения $[Pd(NO_2)_3Cl][Pd(NH_3)_4]$ навеску $Na_2[PdCl_4]$ смачивают водой и растирают с рассчитанным кол-вом $NaNO_2$. К смеси добавляют 2—3 *мл* H_2O, и спустя 1—1,5 часа продукты р-ции выделяются в виде зеленовато-желтых кристаллов. Показатели преломления $n_1 = 1{,}710$, $n_2 = 1{,}612$. Погасание прямое, удлинение отрицательное. Показано, что нитросоединения Pd(4+) неустойчивы и действие KNO_2 на $K_2[PdCl_6]$ приводит к образованию $K_2[PdCl_4]$. Н. Красовская

28210. **О синтезе *цис*-тетрамина $[PtPn_2Cl_2]Cl_2$. Врублевская Л. В., Гринберг А. А.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 40, 16—20

Описана методика синтеза *цис*-изомера $[PtPn_2Cl_2]Cl_2$ (I). В качестве исходного продукта для синтеза I использован $[PtPnCl_4]$ (II), получаемый при взаимодействии $K_2[PtCl_4]$ с пропилендиамином (Pn) с последующим окислением образующегося $[PtPnCl_2]$ (III) хлором. I получен взаимодействием II с р-ром Pn и очищен 2-кратной перекристаллизацией. Обнаружено, что р-ция получения I сопровождается частичным восстановлением II до III. Изучена растворимость I и *транс*-изомера $[PtPn_2Cl_2]Cl_2$ (IV), а также их способности восстанавливаться при действии KJ и $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$. Растворимость в 100 *г* воды составляет при 25°: I 1,9 *г*, IV 4,4 *г*. I не восстанавливается при действии KJ и относительно медленно восстанавливается при действии $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, в то время как IV легко восстанавливается этими восстановителями. Эти различия подтверждают, что I и IV являются изомерами. Относительная трудность восстановления I указывает, по мнению авторов, на *цис*-строение этого соединения. Ввиду *цис*-строения I можно было ожидать, что удастся получить гексамин $[PtPn_3]Cl_4$ (V) действием Pn на I. Однако попытка получения V таким путем

оказалась неудачной, так как при этом происходило глубокое восстановление I. В. Шмидт

28211. **Третья константа диссоциации *транс*-ацетилацетонатных комплексов двухвалентных металлов. Дуайер, Сарджесон** (The third dissociation constant of the trisacetylacetone complexes — with bivalent metals. Dwyer F. P., Sargeson A. M.), J. and Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, 1956, 90, № 4, 141—146 (англ.)

Методом потенциометрич. титрования определены ступенчатые константы диссоциации $[M(Aca)_3]^-$ (I), где Aca — анион ацетилацетона, а M — двухвалентный металл, в 80%-ном водн. р-ре диоксана. Для 1-й ступени диссоциации I (с M — Ni, Co, Zn, Fe, Mn, Mg и Cd) величины pK_3 почти одинаковы и близки к 6. Предполагая, что зависимость pK_3 от конц-ии диоксана такая же, как для pK_2 и pK_1, авторы выводят, что в чистой воде $pK_3 \sim 0{,}4$ и что ион $[M(Aca)_3]^-$ диссоциирован на $\sim 50\%$. И. Рысс

28212. **Стерические влияния на строение внутрикомплексообразующих агентов и на устойчивость внутрикомплексных соединений металлов. Бранч** (Steric influences on the structure of chelating agents and on the stability of metal chelates. Branch R. F.), Nature, 1957, 179, № 4549, 42—44 (англ.)

2-фенацилпиридин (I), 6-метил-2-фенацилпиридин (II) и α-1-нафтоил-2-метилпиридин (III) существуют преимущественно в енольных формах; при замещении одного атома H в кето-метиленовой группе I на бензоил сохраняется енольная форма, а при замещении на алкил образуется кето-форма. II не образует внутрикомплексных соединений с Cu(2+), Fe(2+), Fe(3+) и Co; 2-*о*-хлорфенацилпиридин имеет только слабую тенденцию к образованию комплексов. Строение I, II и III и продуктов замещения I установлено на основании ИК-спектров, а II — также УФ-спектра и спектра протонного резонанса. Наблюденные факты объяснены с точки зрения влияния стерич. препятствий, сверхсопряжения и резонанса. И. Рысс

28213. **Термодинамика образования внутрикомплексных соединений металлов с некоторыми 8-оксихинолин-5-сульфокислотами, замещенными в положении 7. Ууситало** (The thermodynamics of the formation of metal chelates of some 7-substituted 8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acids. Uusitalo Eino. Suomalais. tiedeakat. toimituks., 1957, Sar. A 11, № 87, 62 pp., ill.) (англ.)

Исследовалась 8-оксихинолин-5-сульфокислота (I) и ее производные: 7-йодо- (II), 7-нитро- (III), 7-фенилазо- (IV) и 7-(4-нитрофенилазо)- (V). Константы ионизации I—V определялись методом измерения э. д. с., а для определения констант устойчивости комплексов металлов с I—V применялись потенциометрич. методы определения pH и конц-ии металла. Константы равновесия определялись при 0°, 25 и 50° и вычислялись ΔH и ΔS соответствующих р-ций. Измерения производились при нескольких значениях ионной силы и экстраполировались при помощи ур-ния Дебая — Хюккеля к ее нулевому значению. Определены 1-я (NH) и 2-я (OH) константы диссоциации IV и V; при 0° и 50° определены константы диссоциации I, II и III. Вычислены ΔH и ΔS р-ций диссоциации, I—V при трех т-рах. Определены константы устойчивости внутрикомплексных соединений Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} и Sd^{2+} с IV и V и Mg^{2+} с I, II и III. Вычислены ΔH, ΔF и ΔS р-ций образования соответствующих комплексов IV и V, а также комплексов Mg^{2+} с I, II и III. Показано, что сила к-т I—V возрастает с повышением т-ры и тем резче, чем слабее к-та. ΔH при ионизации к-т всегда положительна за исключением III. В 1-м приближении ΔH связана линейной зависимостью с pK, увеличиваясь по абс. значению с ростом pK_1 и pK_2. ΔS при ионизации изученных к-т положительна: при ионизации NH-группы ΔS лежит в пределах 4—10 энтр. ед., а при ионизации OH-группы — в пределах 18—23 энтр. ед. ΔS связана также с величиной pK. Стабильность внутрикомплексных соединений щел.-зем. металлов и Mg увеличивается с уменьшением ионного радиуса. Для всех металлов наблюдается увеличение стабильности соединений с ростом потенциала ионизации и электроотрицательности. Во всех случаях введение заместителя в положение 7 уменьшает стабильность комплексов, в особенности тяжелых металлов. ΔH находится в линейной зависимости от величины электроотрицательности соответствующих ионов металлов. Рассмотрены изменения значений ΔH для элементов середины 4-го периода системы Менделеева с точки зрения теории кристаллич. поля. При изменении заместителя в положении 7 изменяются ΔH и ΔF; изменения ΔS незначительны. К. Яцимирский

28214. **Комплексные соединения металлов со степенью окисления нуль. Йосино** (Yoshino Tamotsu), Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1957, 11, № 7, 491—499 (японск.)

Обзор. Библ. 36 назв. В. Ш.

28215. **Простые и комплексные соли никотиновой кислоты. Богдан, Крэчун** (Săruri simple şi complexe ale acidului nicotinic. Bogdan El., Crăciun A.), Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR Fil. Iaşi. Chim., 1956, 7, № 1, 9—16 (рум.; рез. русск., франц.)

Исследовано взаимодействие р-ра никотиновой к-ты с CuCl, CuBr, CuJ, $KBiJ_4$ и некоторыми солями Cd, Co и Mn. Получены соединения: $CuCl(C_6H_5NO_2)\cdot 2X$, где X — H_2O или C_2H_5OH; $CuHal(C_6H_5NO_2)$, где Hal — Cl, Br или J; $BiJ_3\cdot 3(C_6H_5NO_2\cdot JH)\cdot 6H_2O$; $Cd(C_6H_4NO_2)_2$; $3(C_6H_4NO_2)_2Co\cdot 2Co(OH)_2\cdot nH_2O$ с $n = 26$ или 8; $[Mn(C_6H_7N)_2Mn(OH)_2](C_6H_5NO_2)_2\cdot n\,H_2O$ с n 4 или 0. В. Штерн

28216. **Метод вычисления констант устойчивости комплексов. Кивало, Растас** (A method for the calculation of stability constants of complexes. Kivalo P., Rastas J.), Suomen kem., 1957, 30, № 7-8, B128—B134 (англ.)

Предлагается метод вычисления констант устойчивости комплексов, пригодный для тех случаев, когда общая и равновесная конц-ии аддента практически совпадают, и измеряемая функция может быть представлена в виде степенного ряда типа: $F(A) = K_1 + K_2A + K_3A^2 + K_4A^3$, где K_1, K_2, K_3 — общие константы устойчивости, а A — конц-ия аддента. Значения констант устойчивости находятся при помощи предложенного авторами варианта метода наименьших квадратов (конц-ия аддента должна при этом изменяться на равные величины). Приведены ф-лы для вычисления погрешности в найденных величинах. Если величина погрешности превосходит данную величину, то последняя отбрасывается. Приводится пример применения метода. К. Яцимирский

28217. **Применение последовательных разностей при вычислении констант образования. Растас, Кивало** (Application of successive differences in the calculation of formation constants. Rastas J., Kivalo P.), Suomen kem., 1957, 30, № 9, B143—B147 (англ.)

Продолжение ранее опубликованной работы (см. пред. реф.). Константы устойчивости серии комплексов могут быть при рассмотренных ранее условиях найдены также по методу последовательных разностей с применением теории метода наименьших квадратов. К. Яцимирский

28218. **Экстракция галогенидных комплексных соединений. Жаровский** (Екстрагування галогенідних комплексних сполук. Жаровський Ф. Г.),

Наук зап. Київськ. ун-т, 1957, **16**, № 15, 87—99 (укр.; рез. русск.)
Обзор. Библ. 31 назв. В. Ш.

28219. **О комплексообразующих веществах. Уль** (Über Komplexbildner. Uhl Oscar), Seifen — Öle — Fette — Wachse, 1957, **83**, № 21/1, 613—616 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

28220. **Заметка о синтетическом криолите. Нийоги** (A note on synthetic cryolite. Niyogy S. C.), J. and Proc. Instn. Chemists (India), 1957, **29**, № 2, 77-78 (англ.)
Na_3AlF_6 получается смешением р-ров AlF_3 (I), NH_4F и $NaNO_3$ (II); р-р I может быть частично заменен осадком нерастворимой формы I при условии длительного перемешивания. Вместо II могут быть использованы NaCl, Na_2SO_4 или $NaHSO_4$. И. Рысс

28221. **Окисление и термическое разложение борогидридов натрия и калия. Остров, Сандерсон** (Oxidation and thermal decomposition of sodium and potassium borohydrides. Ostroff A. G., Sanderson R. T.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **4**, № 3-4, 230—232 (англ.)
Изучение зависимости потери в весе от т-ры нагревания показало, что при нагревании $NaBH_4$ (I) и KBH_4 (II) на воздухе происходит образование соответствующих метаборатов. В атмосфере H_2 или N_2 борогидриды I и II устойчивы к достаточно высоким т-рам. Нагревание I и II в указанных условиях приводит к разложению, протекающему довольно сложным путем, причем удаляется и водород, и щел. металл, и бор (последний, возможно, в виде бороводорода). Характерно, что разложение в атмосфере H_2 начинается при более высокой т-ре, чем в атмосфере N_2. Данные дифференциального термич. анализа показывают, что кроме изменений, сопровождающихся потерей в весе, не протекает никаких других процессов. Различия в термич. устойчивости I и II и их способности к окислению объясняются, по мнению авторов, большим поляризующим действием Na^+ по сравнению с K^+.
Н. Красовская

28222. **О взаимодействии солей цезия с кремнеземом и глиноземом при нагревании. Петров Е. С.**, Изв. вост. фил. АН СССР, 1957, № 4-5, 100—113
Изучены условия образования силикатов и $Cs_2OAl_2O_3$ при взаимодействии солей Cs с кремнеземом и глиноземом при нагревании в безводн. состоянии и получены общие характеристики силикатов и алюмината Cs. В. Штерн

28223. **Об обезвоживании основания Миллона** $(Hg_2N)OH \cdot 2H_2O$. **Вебер** (Über die Entwässerung von Millons Base $(Hg_2N)OH \cdot 2H_2O$. Weber Richard), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 17, 465—466 (нем.)
Изучено обезвоживание основания Миллона (I) при длительном выдерживании над KOH в атмосфере NH_3 при комнатной т-ре. Показано, что процесс идет в стадии по ур-нию $(Hg_2N)OH \cdot 2H_2O$ (I) $\xrightarrow{-H_2O}$ $Hg_2NH(OH)_2$ (II) → $HgNH_2OH \cdot HgO$ (III). Рентгенограмма II соответствует гексагональной слоистой структуре с параметрами *a* 6,46, *c* 10,70 (РЖХим, 1955, 25988; 1956, 60878). При длительном (6-месячном) обезвоживании наряду с II образуется III с куб. решеткой (*a* 9,27₆Å), содержащей цепи Hg—NH_2—Hg—NH_2—. В ИК-спектрах I и II частоты, характерные для групп NH (1060 $см^{-1}$) и NH_2 (885 $см^{-1}$), весьма слабы; по-видимому, свободных групп NH и NH_2 в I и II практически нет из-за образования водородных связей N—H ... O.
И. Слоним

28224. **Исследование взаимодействия треххлористого бора с водородом в присутствии алюминия и некоторых его сплавов. Михеева В. И., Дымова Т. Н.**, Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 11, 2530—2538
Изучено влияние замены Al его сплавами в р-ции BCl_3 с H_2, в условиях прохождения газовой смеси через металлич. порошки. Показано: 1) выход диборана за один проход может быть повышен при легировании Al переходными металлами, 2) для систематически изученных сплавов Al-Cu установлена закономерность состава сплава — выход р-ции, аналогичная закономерностям Н. С. Курнакова для диаграмм состав — механич. свойство; 3) на примере сплава Al с 5,3% Cu подтверждено влияние термич. обработки на хим. активность металлич. сплавов. Резюме авторов

28225. **Кинетика восстановления кремния жидким железом. Есин О. А., Шихов В. Н.**, Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 72, 246—251
При 1580—1670° исследовалась кинетика процесса восстановления кремнезема жидким малоуглеродистым железом из шлаков, насыщенных SiO_2. Установлено, что с ростом т-ры увеличивается скорость восстановления кремния. Кажущаяся энергия активации процесса для шлака CaO — SiO_2 — Al_2O_3 составляет ~ 64 000 *кал/моль*. Установлено, что замена MgO в шлаке окисями Ca или Ba сильно замедляет процесс восстановления кремния. Это объяснено различным влиянием катионов шлака на прочность связи кремния с кислородом. Из резюме авторов

28226. **К механизму реакции взаимодействия сульфида свинца со щелочами. Смирнов М. П., Кудряшова Л. Н.**, Сб. научн. тр. Гос. н.-и. ин-та цветн. мет., 1957, № 13, 217—223
Показано, что взаимодействие PbS с едкими щелочами проходит с образованием Pb, Na_2S и Na_2SO_4. В плавах содержится также избыточный NaOH, необходимый для получения жидкоплавкого расплава. Других соединений Na в расплаве не содержится или содержится очень мало не зависимо от условий проведения плавки. Высказано предположение о механизме р-ции взаимодействия PbS с едкими щелочами.
Резюме авторов

28227. **О восстановлении GeO_2 водородом. Тании, Сумиёси** (Tanii S., Sumiyoshi H.), Дэнки сикэнсё ихо, Bull. Electrotechn. Lab., 1957, **21**, № 9, 688—691, 714 (японск.; рез. англ.)
Установлены оптимальные условия восстановления GeO_2 водородом. 50—70 *г* GeO_2 при применении графитовой лодочки (ширина 37, глубина 10, длина 200 *мм*) восстанавливают при скорости тока H_2 500 *см³/мин* и т-ре 690° за 3—3,5 часа. Восстановленный Ge плавится при 1050°, выход 99%.
Резюме авторов

28228. **Исследование диссоциации йодида циркония на горячей проволоке. Курода, Тании, Судзуки** (Kuroda T., Tanii S., Suzuki T.), Дэнки сикэнсё ихо, Bull. Electrotechn. Lab., 1957, **21**, № 9, 691—695, 717 (японск.; рез. англ.)
Исследование диссоциации ZrJ_4 проводилось по методу ван-Аркеля и де-Бура. Реакционные сосуды были выполнены из стеклянных трубок, W-стержней и W-проволок. Установлено, что: 1) максим. скорость образования осадка Zr(*v*) на горячей проволоке с т-рой 1320° наблюдается при т-ре сосуда ~ 250°; 2) *v* возрастает с т-рой проволоки; 3) возрастание веса горячей проволоки со временем линейно, но в начале осадкообразования несколько больше; 4) вертикальный тип реакционного сосуда менее пригоден для получения хороших результатов из-за диффузии газов. Резюме авторов

28229. **Термическое разложение карбоната свинца. Перетти** (Thermal decomposition of lead carbonate. Peretti E. A.), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, **40**, № 5, 171—173 (англ.)
Изучались продукты термич. разложения $PbCO_3$ в среде CO_2 при различных давлениях и при очень

7*

медленном нагреве. Продукты разложения идентифицировались по изменению веса и рентгенографически. При повышении т-ры разложение происходит через 3 стадии, соответствующие образованию компонентов: $PbO \cdot PbCO_3$, $2PbO$, $PbCO_3$, PbO. Для каждой из трех р-ций разложения имеется прямолинейная зависимость между логарифмом давления и $1/T$. А. Говоров

28230. **Исследование реакции: $2UF_4 + O_2 \rightarrow UF_6 + UO_2F_2$. I. Побочные реакции и термодинамика. Феррис** (A study of the reaction: $2UF_4 + O_2 \rightarrow UF_6 + UO_2F_2$. I. Side reactions and thermodynamics. Ferris L. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 20, 5419—5421 (англ.)

Исследована р-ция UF_4, находящегося в помещенной в кварцевой трубке Pt-лодочке, с током сухого O_2 при 600—900°. Основная р-ция: $2UF_4 + O_2 \rightarrow UF_6 + UO_2F_2$, начинающаяся выше 750°, сопровождается побочной р-цией $UF_4 + UF_6 \rightleftarrows 2UF_5$, приводящей к увеличению расхода UF_4 из лодочки, конденсации UF_4 и UF_5 в более холодных зонах и загрязнению UF_6, конденсированного в ловушке, примесью UF_5. Образование U_3O_8 в горячей зоне вызвано р-цией UF_6 с SiO_2. Скорость испарения UF_4 при 600—900° крайне низка ($\sim 1/_{50}$ скорости основной р-ции). Константы скорости р-ции первого порядка $3UO_2F_2 = UF_6 + {}^2/_3U_3O_8 + {}^1/_3O_2$ равны при 700° $(7{,}6—6{,}7) \cdot 10^{-5}$ и при 800° $(7{,}7—7{,}8) \cdot 10^{-4}$ мин.$^{-1}$ ($\sim 1/_{50}$ скорости основной р-ции); энергия активации составляет ~ 50 *ккал/моль*. Приведены графики температурной зависимости ΔF^0 (значения ΔF^0 оценены) ряда р-ций разложения UO_2F_2 и р-ции $2UF_5 \rightleftarrows UF_4 + UF_6$. И. Рысс

28231. **Реакции обмена йода между соединениями йода разных степеней окисления. Павлов В. Л., Фиалков Ю. Я.** (Реакції обміну йоду між сполуками йоду різних ступенів окиснення. Павлов В. Л., Фіалков Ю. Я.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1957, 16, № 15, 71—78 (укр.; рез. русск.)

Исследованы р-ции изотопного обмена йода в системах: $J^- - J_2$; $J^- - JO_3^-$; $J^- - JO_4^-$; $J_2 - J^+$; $J_2 - JO_3^-$; $J_2 - JO_4^-$; $J^+ - J^{3+}$; $J^+ - JO_3^-$; $J^+ - JO_4^-$; $J^{3+} - JO_3^-$; $J^{3+} - JO_4^-$; $JO_3^- - JO_4^-$. Установлено, что обмен во всех случаях является следствием обратимой р-ции комплексообразования или окислительно-восстановительного процесса. По резюме авторов

28232. **Кислотно-основные свойства металлургических шлаков. Шварцман Л. А., Томилин И. А.**, Успехи химии, 1957, **26**, № 5, 554—567

Обзор. Библ. 24 назв. В. Ш.

См. также: Элементы и простые в-ва 29379. Строение и св-ва молекул и кристаллов 27629, 27683, 27687, 27688, 27693, 27694. Комплексные соед. 27579, 27604, 27608, 27628, 27647, 27697, 27699, 27909, 28043, 28075. Синтез неорг. соед. 29377, 29378

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Редакторы *Г. Г. Воробьев, М. С. Яншина*

28233. **Полосы циана как индикатор относительной затемненности при 4200 и 7900 А в атмосфере углеродных звезд. Кинан** (Cyanogen bands as indicators of the relative opacities at 4200A and 7900A in atmospheres of cool stars. Keenan Philip C.), Proc. Nat. Sci. Found. Conf. Stellar Atmosph. Indiana Univ., 1954, 20—22 (англ.)

28234. **Эволюция и белые карлики. Гринстейн** (Evolution and the white dwarfs. Greenstein Jesse L.), Publs Astron. Soc. Pacif., 1956, 68, № 405, 501—503 (англ.)

См. РЖАстр, 1957, 7581.

28235. **Метеориты. Райнхарт** (Meteorites. Rinehart John S.), Discovery, 1957, 18, № 8, 336—340 (англ.)

Популярная статья.

28236. **О линии натрия в ночном и сумеречном свечении. Омхольт** (Considerations regarding the sodium lines in the nightglow and twilight. Omholt A.), J. Geophys. Res., 1957, 62, № 2, 207—212 (англ.)

Рассмотрены некоторые фотохим. процессы, связанные с эмиссией линии Na в ночном и сумеречном свечении атмосферы. В качестве наиболее важного принят процесс окисления: $Na + O_2 + M \rightarrow NaO_2 + M$. Отсутствие данных о константах скоростей р-ций препятствует точным колич. расчетам. Однако установлено, что образование испускающего слоя и интенсивность ночного свечения могут быть объяснены фотохим. р-циями. Резюме автора

28237. **Комбинация тонкостратиграфического и геохимического методов для рационализации разведочных работ на месторождениях известняков. Юбиц** (Kombinierte feinstratigraphischgeochemische Methoden zur Rationalisierung der Kalklagerstättenerkundung. Jubitz Karl-Bernhard), Ber. Geol. Ges., 1957, 2, № 2, 121 (нем.)

Описан новый метод разведки месторождений известняков, основанный на том, что стратиграфич. лежачие и висячие контакты совпадают с отчетливо выраженными геохим. границами раздела, на которых резко меняется содержание CaO и MgO. Поэтому построение стратиграфич. профиля может быть заменено построением геохим. профиля, что является менее трудоемким, более дешевым и точным. Л. Афанасьева

28238. **Изотопный состав обычных свинцов и непрерывная дифференциация земной коры из мантии. Маршалл** (Isotopic composition of common leads and continuous differentiation of the crust of the earth from the mantle. Marshall Royal R.), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, **12**, № 3, 225—237 (англ.)

На основании литературных данных по изотопному анализу неаномальных обычных свинцов вычислены современные величины отношений $U^{238} : Pb^{204}$ и $Th^{232} : U_1^{238}$, равные соответственно $9{,}3 \pm 0{,}2$ и $4{,}1 \pm 0{,}1$. Эти величины непрерывно изменяются в зависимости от «модельного» Pb = Pb возраста свинцовых руд. Существование такого изменения автор объясняет непрерывным добавлением в земную кору из осадочной мантии первичного Pb с более высоким содержанием Pb^{204} со скоростью 0,09 атома Pb на 1 атом U за 10^9 лет и дифференциацией U и Th со скоростью 0,01 атома U на 1 атом Th за 10^9 лет. Обнаруженные закономерности свидетельствуют о непрерывном развитии земной коры из мантии. Р. Хмельницкий

28239. **Альфа-свинцовый возраст гранитных пород штата Род-Айлэнд, сопоставленный с их геологическим возрастом [США]. Куинн, Джафф, Смит, Уэринг** (Lead-alpha ages of Rhode Island granitic rocks compared to their geologic ages. Quinn Alonzo W., Jaffe Howard W., Smith W. L., Waring C. L.), Amer. J. Sci., 1957, **255**, № 8, 547—560 (англ.)

Исследовано 15 обр. циркона и 1 обр. монацита, выделенных из пород гранитного состава. Пределы со-

держания Pb 0,14—5,85 · 10^{-2}%. Среднее значение возраста для поздних пенсильванских пород 234 ± 23 млн. лет (по геологич. шкале времени 210—235 млн. лет), для миссисипских (?) пород 270 ± 7 (235—265), девонских 306 ± 18 (265—320). Р. Хмельницкий

28240. **Иониевый метод определения возраста.** Волчок, Калп (The ionium method of age determination. Volchok Herbert L., Kulp J. Laurance), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, 11, № 4, 219—246 (англ.)

Проведено детальное изучение метода с рассмотрением ряда допущений и лимитирующих условий. В 39 образцах из 8 кернов илов Тихого океана, Карибского моря и Атлантического океана определено содержание Ra, Rn, общей α-активности, абс. площади поверхности. Большая часть этих кернов оказалась не пригодной для определения возраста. Возраст 4 образцов — от 1100 ± 400 до 16 000 ± 1000 — совпадает с возрастом по C^{14}-методу (от 1400 ± 500 до 17 500 ± 2000 лет). Скорость отложения для керна красной глины из Тихого океана 0,15 ± 0,05 *см* в 1000 лет. В интервале времени ~ 200 000 лет (за исключением последних 10 000 лет) эти скорости в основном постоянны. Для определения возраста Io-методом необходимо выполнение ряда условий. Конц-ия Io в океане должна сохраняться неизменной, по крайней мере, в течение последних 400 000 лет. Равновесие между Io и Ra не должно нарушаться путем миграции одного из этих элементов. Отложение материала в керне должно быть обусловлено только нормальной седиментацией. Осадочный материал должен быть однородным вдоль всей длины керна в отношении своих хемисорбционных свойств. Точность полученных данных определяется точностью анализа Ra, а также кол-вом образцов, взятых из различных частей керна. Метод является перспективным для определения скорости отложения глубоководных морских осадков и разработки детальной хронологии плейстоценового периода. Р. Хмельницкий

28241. **Основные итоги изучения структур рудных полей и месторождений в СССР.** Вольфсон Ф. И., Крейтер В. М., Лукин Л. И., Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 11, 58—81

28242. **К вопросу о генезисе богатых железных руд Саксаганского района Криворожского бассейна.** Мартыненко Л. И., Сб. тр. Н.-и. горнорудн. ин-та УССР, 1957, 1, 436—464

Богатые руды Кривого Рога представляют зону окисления, которая формировалась в условиях слабо дислоцированных железистых пород, высоко поднятых над уровнем моря. При этом происходил односторонний вынос SiO_2 и Al_2O_3 из зоны инфильтрации щел. гипергенных р-ров. В результате при разложении силикатов наблюдается стадийность, образующая ряд минералов: биотит — мусковит — монтмориллонит — бейделлит — галлуазит — гидраргиллит, и рудные минералы: магнетит — мартит — гидрогематит — гётит — гидрогётит. Различия в богатых рудах Саксаганской полосы определяются характером исходных железистых пород. Мартито-гематитовые руды возникают за счет магнетито-гематитовых роговиков, мартито-гидрогематитовые руды — за счет силикатных роговиков и «красковые» руды — за счет аспидно-хлоритовых сланцев. Приведены хим. анализы названных пород и руд. Установлено, что железные руды представляют многофазные образования, претерпевшие, по крайней мере дважды, воздействие контакто-метаморфич. процессов и гипергенных процессов нескольких генераций. В. Кудряшова

28243. **Новые данные по железорудным месторождениям Западной Сибири.** Калугин А. С., Вестн. Зап.-Сиб. геол. упр., 1957, № 1, 1—35

Обзор (частично по неопубликованным данным) магматич., контактово-метасоматич., гидротермальных, осадочно- и эффузивно-осадочно-метаморфогенных, осадочных и элювиально-метатетич. месторождений Горной Шории, Кузнецкого Алатау, Алтая, Салаира, Колывань-Томской зоны, Кузбасса и Западно-Сибирской низменности. Приведен хим. состав некоторых руд. Общие геологич. запасы составляют (в млрд. *т*): контактово-метасоматич.-магнетитовые 2,2, магматич.-титаномагнетитовые и ильменито-магнетитовые 3,5—6, осадочные — бурые железняки с глауконитом, шамозитом, сидеритом свыше 100. Г. Воробьев

28244. **Генетические типы и перспективы свинцово-цинковых месторождений Армянской ССР.** Синанян Г. А., Тр. Арм. геол. упр. М-ва геол. и охраны недр СССР, 1957, № 1, 41—49

Кратко описаны следующие генетич. типы полиметаллич. месторождений: 1) свинцово-цинковый — пластовый, среди карбонатных и туфо-осадочных известковистых отложений (Привольненское, Цахкасарское, Мовсесское и Енгиджинское рудные поля); 2) медно-серноколчеданный (среднетемпературный) — в кислых эффузивных и вулканогенно-осадочных отложениях (Алавердская, Присеванская и Кафанская тектонич. зоны); 3) колчеданно-полиметаллический (среднетемпературный) — самая распространенная группа месторождений Армении; 4) собственно-полиметаллический (среднетемпературный) — в порфиритах, туфах и близких к ним породах Ахтинской тектонич. зоны; 5) свинцово-цинковый (среднетемпературный) — в порфиритах, их туфах и туфобрекчиях северо-западной части Присеванской тектонич. зоны; 6) золото-серебряно-сурьмяно-ртутно-полиметаллический (среднетемпературный) — в порфиритах, их туфах и туфобрекчиях, туффитах и андезитах бассейна среднего течения р. Арпа; 1) мышьяково-полиметаллический (высокотемпературный) — в монцонитах Пирмазринского района; 8) контактово-метасоматический (скарновый) — полиметаллический — по контакту порфиритов с известняково-сланцевой и песчаниковой толщей (Пейганское и Дражарское месторождения). Наиболее перспективными являются 1 и 3 типы, менее перспективными 4, 5 и 6, мало перспективным 2 и совсем неперспективными 7 и 8. Г. Воробьев

28245. **Генезис месторождений меди Внешне-Судетской мульды.** Константинович (Geneza złóż miedzi niecki Zewnętrzno-Sudeckiej. Konstantynowicz Erast), Rudy imetale nievel., 1957, 2, № 2, 39—44 (польск.)

28246. **Быстрый физический анализ хромовых руд на содержание Cr_2O_3 и SiO_2.** Шёвегьярто (Analyse physique rapide de la teneur en Cr_2O_3 et SiO_2 des minerals de chrome. Sövegjarto M. J.), Bull. Soc. franç. céram., 1957, № 36, 57—60 (франц.; рез. англ., нем.)

Длительность хим. анализа хромовых руд (ХР) (≥ 22—25 час.) вследствие трудности их разложения не удовлетворяет требованиям пром-сти. Предложен физ. способ анализа их, применительно к албанским рудам. Метод основан на том, что уд. вес хромитов и серпентинов, из которых в основном состоят ХР, достаточно сильно разнится (4,5—4,8 для хромитов и 2,7—3,0 для серпентинов). Авторами составлены диаграммы и таблицы, позволяющие по уд. весу образца руды определять процентное содержание CrO_3 и SiO_2 в нем. Сопоставление полученных данных с результатами хим. анализа для 12 образцов албанских руд дает расхождение 0,2—1,0%. Предполагается возможность составления таких таблиц для ХР другого происхождения. Т. Попова

28247. **Эзкуррит ($2Na_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 7H_2O$) — натриевый борат из Аргентины: местонахождение, минералогия и ассоциирующие минералы. Мьюссиг, Аллен** (Ezcurrite ($2Na_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 7H_2O$), a new sodium borate from Argentina: occurrence, mineralogy, and associated minerals. Muessig Siegfried, Allen Robert D.), Econ. Geol., 1957, **52**, № 4, 426—437 (англ.)

В боратном руднике Тинкалаху (провинция Сальта, Аргентина) обнаружен новый минерал, названный эзкурритом в честь директора «Компания Продуктора де Боратос» Ж. М. де Эзкурра. Район слагают сильно дислоцированные соленосные алевролиты, песчаники и глины с прослоями туфов, индерита, крупнокристаллич. буры и улексита. Месторождение Тинкалаху представляет собой куполообразное тело, сложенное почти исключительно бурой, с примесью кернита, эзкуррита и небольшими прослоями вмещающих пород. Эзкуррит внешне похож на кернит. Сложение пластинчато-волокнистое или лучистое (до 7 × 1,5 *см*). Бесцветный, прозрачный, с шелковистым блеском. Твердость 2,5. Уд. в. 2,153. В Na-свете: N_m **1,506**, N_g **1,526**; $2V$ 73,5 (вычисл.); оптически (—). Сингония триклинная? Наиболее интенсивные линии на дебаеграмме: 6,94; 3,08; 2,77 А. На кривой нагревания отмечается эндотермич. эффект при 160—170° с максимумом при 260—265° (в отличие от кернита). Результаты 2 хим. анализов (в %): B_2O_3 58,86; 59,34; Na_2O 20,67; 20,37; H_2O 20,47 (по разности); 20,89; сумма (100,00); 100,60. Спектральный анализ дополнительно обнаружил $n \cdot 10^{-2}$% Si и Al, $n \cdot 10^{-3}$% Ag, Fe, Ca и Cu, $n \cdot 10^{-4}$% Mg. Предполагается, что в процессе метаморфизма месторождения бура подверглась перекристаллизации и при повышенной т-ре частично дегидратировалась с образованием кернита; эзкуррит образовался одновременно с кернитом в особых условиях т-ры, давления и колич. соотношения Na, B и H_2O. Г. Воробьев

28248. **Радиоактивные минералы (Обзор). Маркис-ди-Алмейда-Рольф** (Minerais radioativos (Sintese). Marques de Almeida Rolff Paulo A.), Rev. Escola minas, 1957, **21**, № 1, 3—12 (порт.)

Приведены краткое описание основных типов урановых и ториевых руд, методы их изучения и цены на минер. сырье различного качества. Г. Воробьев

28249. **Минеральный состав гуммита. Фрондел** (Mineral composition of gummite. Frondel Clifford), Amer. Mineralogist, 1956, **41**, № 7-8, 539—568 (англ.)

28250. **Текстурная эволюция в ильменитах из Кишангарх (Раджастхан). Рой, Чаудхури** (Textural evolution in Kishangarh (Rajasthan) ilmenites. Roy Supriya, Chaudhuri S. Ray), Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1956, A22, № 5, 294—297 (англ.)

28251. **Об образовании термическим путем тридимита и кристобалита на основе осажденного аморфного кремнезема. Папайу** (Sur la formation par voie thermique de tridymite et de cristobalite à partir de silice amorphe précipitée. Papailhau Jean), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 17, 1443—1445 (франц.)

Чистый гель SiO_2 при нагревании кристаллизуется с трудом. В присутствии Na_2CO_3 и K_2CO_3 (при достижении определенной т-ры) SiO_2 мгновенно переходит в кристобалит. При добавлении в качестве минерализатора NaF или KF SiO_2 превращается в тридимит, но кристобалит всегда является переходной ступенью между аморфным гелем и тридимитом. В. Красинцева

28252. **Морфогенетические типы концентрации никеля в связи с ультрабазитами-змеевиками. Бок И. И.**, Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1956, вып. 23, 22—45 (рез. каз.)

В ультрабазитах-змеевиках (УЗ) заключена основная масса Ni земной коры. При выветривании этих пород оливины (первичный носитель Ni) разрушаются, а Ni остается в серпентине и в дальнейшем освобождается из него в виде гидросиликатов Ni или переходит в колл. р-ры. Выделено 8 морфогенетич. типов конц-ии Ni, возникающих при выветривании УЗ. Инфильтрационные типы: 1) площадная охристо-нонтронитовая кора выветривания УЗ (наиболее широко распространенный тип), 2) линейная охристо-керолитовая или охристо-керолит-нонтронитовая кора выветривания (в связи с зонами нарушений), 3) контактно-карстовый глинисто-гидросиликатный тип на тектонич. контакте змеевиков с известняками, 4) охристо-дресвяная кора выветривания змеевиков. Типы горизонтальной миграции: 5) переотложенные нонтрониты и другие продукты распада змеевиков, 6) конц-ия Ni в форме гипергенных сульфидов и адсорбционных систем в каустобиолитах. Типы сульфидных конц-ий Ni: 7) гипогенные сульфиды Ni в змеевиках, появившиеся в связи с серпентинизацией ультрабазитов, 8) вторичные гипогенные Ni-содержащие сульфиды в лиственитизированных ультраосновных породах. Для каждого случая определены геологич. и геохим. факторы конц-ии Ni. Общим во всех этих процессах является позднейшая конц-ия Ni, первоначально рассеянного в высокотемпературных породообразующих минералах УЗ. Л. Тарасов

28253. **Об эквивалентном анализе эпидота из Либрамона [Бельгия]. Делькур** (Sur l'analyse équivalentaire d'une épidote de Libramont. Delecourt J.), Bull. Soc. belge géol., 1956, **65**, 220—227. Discuss., 227 (франц.)

Для вывода мол. ф-лы эпидота использовано предположение, что в основе эпидота лежит квадрупольная цепь с 26-валентным радикалом Si_6O_{25}. Это предположение приводит к ф-ле $(Al^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+})_6(Ca^{2+}, Fe^{2+})_4Si_6O_{25} \cdot H_2O$, которая характеризуется следующими эквивалентными соотношениями: Si $E = 360 : 26 = 13{,}85$ (360 — мол. вес $6SiO_2$); H_2O $E = 18 : 26 = 0{,}69$; $n(Al^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}) : n(Ca^{2+} + Fe^{2+}) = 2{,}25$. Эти соотношения должны соблюдаться для всех эмпирич. ф-л эпидота, если они основаны на правильных анализах. Расчет подтвержден данными точного анализа образца эпидота из Либрамона (РЖХим, 1957, 74230). Л. Афанасьева

28254. **Опыты по сплавлению гранита в присутствии воды. Хитаров Н. И., Арсеньева Р. В., Лебедев Е. Б.** Геохимия, 1957, № 5, 380—384 (рез. англ.)

Сплавление гранита в присутствии воды производилось в условиях т-ры 700—900° и P 4000—2000 *атм*. Выдержка во времени в зависимости от режима опыта составляла от 30 мин. до 5,5 часа. Обработанные препараты изучались в прозрачных шлифах. Выявлено различное оплавление породообразующих минералов и преимущественное образование стекла из щел. полевых шпатов — альбита и микроклина. Более устойчивы кварц, плагиоклаз и биотит. В итоге наблюдается конц-ия щелочей в выплавке стекла. Путем повышения давления до 4000 *атм* при т-ре 700° можно добиться расплавления гранита, в то время как при меньшем давлении это не удается. Увеличение времени вызывает повышение степени оплавления. Подобная порода, попав на глубине в условия опыта может расплавляться с отщеплением в начале процесса подвижной, обогащенной щелочами части. Этот дифференциат может мигрировать с образованием щел. пород, а при обогащении водой способствовать развитию метасоматоза. А. Попов

28255. **Наблюдения над разрушением гранита перекисью водорода. Энен, Педро** (Mise en évidence d'un effet de dislocation du granite à biotite par traitement à l'eau oxygénée. Hénin Stéphane, Pédro Georges), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 17, 1451—1453 (франц.)

При воздействии H_2O_2 на образец биотитового гранита с целью разрушения органич. загрязнений наблюдалось интенсивное разрушение самого гранита. При нагревании на водяной бане обр. с H_2O_2 в течение 16 час. разрушалось 46,3% всего обр. Гранулометрич. и минералогич. анализ продуктов разрушения показали, что 60% гранита подверглось лишь механич. разрушению; из трех минералов наиболее подвержена действию H_2O_2 слюда. На холоду полное механич. разрушение гранита наблюдается при длительном воздействии, тогда как образец вулканич. лавы почти не разрушается (на 0,03%). Сделан вывод, что при обработке обр. перед гранулометрич. анализом следует с осторожностью относиться к применению H_2O_2. Относительно легкая разрушаемость биотитового гранита энергичным хим. реагентом обусловлена способностью биотита давать наиболее мелкие фракции и, в конце концов, глину. Это подтверждается наблюдениями над изменением материалов в природных условиях.
Т. Попова

28256. **О возрасте дезинтеграции гранитов в Гарце. Шик** (Zur Altersstellung der Granitvergrusung im Harz. Schick Manfred), Mitt. Geogr. Ges. Wien, 1956, 98, № 3, 209—212 (нем.)

Рассмотрен вопрос о характере и возрасте дезынтеграции гранитов в массивах Брокен и Рамберг (Гарц). В гранитной дресве по внешнему виду можно выделить три составляющих: желтовато-коричневую (I), полностью обесцвеченную (II) и розовую (до красной) (III), которые отвечают трем стадиям выветривания гранита. Фракция I образовалась путем атмосферного выветривания в современном климате. Этот процесс сопровождался небольшим повышением содержания SiO_2 и Al_2O_3 и более значительным увеличением кол-ва Fe, в то время как содержание Mg и K не менялось, а содержание Ca и Na сильно уменьшилось. Образование II обусловлено в основном выветриванием под воздействием гуминовых к-т также в настоящее время: при этом происходило некоторое увеличение содержания SiO_2, Fe_2O_3 и CaO и уменьшение содержания Al_2O_3, MgO, K_2O и Na_2O. Фракция III находится под солифлюкционным слоем; по сравнению с первоначальным гранитом она существенно обогащена Al, Fe и гидратной водой, содержание Ca, K и Na заметно ниже, а содержание Mg снижено незначительно. Эти факты указывают на то, что образование III обусловлено выветриванием во влажном тропич. климате и, следовательно, относится к третичному периоду. Поэтому высказывавшиеся в литературе мнения о том, что дезинтеграция этих гранитов произошла путем механич. выветривания в ледниковый период, являются неправильными. Приведено 4 хим. анализа гранита на различных стадиях выветривания. Л. Афанасьева

28257. **Плотность вулканической «дуги» и относительное количество алюминия в породах «дуги». Мачинский** («Densité» dans un arc volcanique et quantité relative d'alumine dans ses roches. Matschinski M.), Compt. rend. Soc. géol. France, 1956, № 11-12, 221—224 (франц.)

Приведены данные о содержании Al_2O_3 в различных породах 15 вулканич. районов; среднее содержание вычислено на основании многократных анализов 255 различных пород по данным 80 авторов (всего ~2500 анализов). Графич. обработка материала показывает явную зависимость между «плотностью» в вулканич. дуге и содержанием Al_2O_3 в породах данной дуги.
В. Красинцева

28258. **Граниты, содержащие колумбит, близ Джос-Плато, Нигерия. Мак-Кей** (The columbite-bearing granites, Jos Plateau, Nigeria. MacKay R. A.), Econ. Geol., 1957, 52, № 1, 83 (англ.)

28259. **Некоторые проблемы петрологии коренных алмазоносных пород в СССР. Лебедев А. П.**, Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 11, 50—57

28260. **О происхождении диоритовых порфиритов района Таштагол в Горной Шаории. Вахрушев В. А.**, Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 10, 39—47

Описаны диоритовые порфириты, образованные в результате магматич. замещения известняков. Порода заключает в себе реликтовый карбонатный материал и вторичные кальцитовые прожилки. Хим. состав 2 образцов (первый — из приконтактовой зоны; в %): SiO_2 49,90; 50,72; TiO_2 0,51; 0,51; Al_2O_3 10,65; 14,04; Fe_2O_3 5,89; 5,19; FeO 2,51; 3,59; MgO 7,24; 7,13; CaO 9,78; 9,48; MnO 0,20; 0,17; Na_2O 3,76; 2,09; K_2O 2,16; 2,60; P_2O_5 0,66; 1,07; п. п. п. 5,82; 3,76; сумма 99,08; 100,35. Спектральный анализ в этих образцах дополнительно открыл: Cr — средние линии, V, Ba, Sr, Cu, Ni, Co, Pb и Ga — слабые и очень слабые линии, Mo — следы. Поскольку отсутствуют все признаки ассимиляции CaO, предполагается, что под воздействием магмы происходил полный вынос $CaCO_3$. Г. Воробьев

28261. **Основные петрохимические особенности мезозойского вулканического цикла Кафанского рудного района. Малхасян Э. Г.**, Тр. Арм. геол. упр. М-ва геол. и охраны недр СССР, 1957, № 1, 83—87

Район сложен дислоцированными палеозойскими и мезо-кайнозойскими вулканогенно-осадочными породами. По данным хим. анализов, которые в статье не приводятся, устанавливается повышенное содержание SiO_2 (альбитофиры и кварцевые порфиры), Fe и Mg, наряду с пониженным кол-вом Ca; резкое преобладание Na ≫ K, частая пересыщенность Al_2O_3, преобладание $Fe^{2+} > Fe^{3+}$. Суммарное кол-во Fe обычно высокое (7—15%), содержание MgO колеблется в пределах 0,14—10,6%, понижаясь в альбитофирах и преобладая в габбро-диабазах и эпидотизированных порфиритах, содержание CaO колеблется в еще больших пределах (0,3—12,2%), содержание Na_2O и K_2O сравнительно устойчиво (4—5%), в повышенных кол-вах присутствуют TiO_2 (до 3%) и кристаллизационная вода (до 8—10%). Приведены вариационные диаграммы. Г. Воробьев

28262. **Несколько фаз гранитных интрузивов массива Труа-Сеньёр. Ньивенхёйс** (Quelques phases granitiques intrusives dans le Massif des Trois Seigneurs. Nieuwenhuys W. H.), Leidse geol. meded., 1956, 21, № 2, 490—503 (франц.)

Приведены хим. анализы ортогнейса, двуслюдистого гранита и 2 гранитов с биотитом из массива Труа-Сеньёр (Восточные Пиренеи). М. Яншина

28263. **Геохимическое исследование малых элементов в породах Майкульской гранитной интрузии. Пламеневская Н. Л.**, Тр. Ин-та геол. рудн. месторожд., петрогр., минералогии и геохимии. АН СССР, 1957, вып. 5, 193—212

Интрузия сложена биотитовыми гранитами без явных следов гибридизма. Приведено 10 хим. анализов различных фациальных разностей пород массива. Средний состав (в %): SiO_2 74,41, TiO_2 0,09, Al_2O_3 14,15, Fe_2O_3 0,74, FeO 0,50, MnO 0,05, MgO 0,16, CaO 0,68, Na_2O 3,80, K_2O 5,13, H_2O^- 0,08, H_2O^+ 0,40, сумма 100,19. Поведение микроэлементов в породах и минералах изучалось спектральным и рентгеноспектральным методами. Установлено, что накопление основной массы микроэлементов происходило в постмагматич. стадии — в ходе процессов грейзенизации, амазонитиза-

ции и рудообразовании. Выделяются типично петрогенные элементы — Li, Be, Rb, Sr, Ba; металлогенные — Cu, Zn, Ga, Sn, Pb, Bi, V, Mo, W, и редкоземельные — Se, Nb, Ta. Редкометальное оруденение (Sn, W), генетически связанное с гранитами Майкульской интрузии, приурочено к зоне зап. экзоконтакта массива. Приведены вариационные диаграммы макро- и микросостава пород. В. Кудряшова

28264. **Антофиллитовые асбесты в Центральном Сьерра-Леоне [Западная Африка]. Мармо** (Anthophyllite asbestos in central Sierra Leone. Marmo Vladi), Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1957, 37, № 1, 31—50 (англ.)

В метаморфич. толще пород отмечена зона протяженностью 8 и шириной 0,5 *км*, сложенная антофиллитовыми породами волокнистого строения (приведен 1 хим. анализ). Считают, что антофиллит образовался за счет антигорита при одностороннем давлении и привносе SiO_2. Возникновение волокнистости (асбеста) вызвано дальнейшей перекристаллизацией.

В. Кудряшова

28265. **К вопросу о генезисе «лабрадоровых андезитов» Даралагяза. Григорян Г. О.**, Научн. тр. Ереванск. ун-та, 1957, 59, 93—110 (рез. арм.)

«Лабрадоровые андезиты» залегают в контактовых зонах интрузивных пород разнообразного состава, прорывающих вулканогенно-осадочные отложения эоцена и туфогенные породы олигоцена. Они состоят из плагиоклаза (лабрадор № 55—60), К-полевого шпата, диопсида, частично кварца и биотита. В небольшом кол-ве присутствуют апатит, сфен, рудные минералы и вторичные минералы: серицит, хлорит, эпидот и карбонат. Хим. состав по двум анализам (в %): SiO_2 49,75; 50,70; TiO_2 0,83; 0,52; Al_2O_3 19,53; 18,04; FeO —, 5,86; FeO + Fe_2O_3 9,94; —; Fe_2O_3 —; 2,43; MnO 0,17; —; MgO 2,63; 6,20; CaO 10,50; 12,60; K_2O 0,95; 0,57; Na_2O 2,90; 2,20; влага 0,64; не обн.; п. п. п. 1,28; 1,0; сумма 98,96; 100,20. Приведены также хим. анализы интрузивных пород: кварцевого габбро, ортоклазового габбро, габбро и вмещающего их туфа основного состава. Образование «лабрадоровых андезитов» автор рассматривает как результат ассимиляции или контаминации туфогенных пород массивами гранитоидов третичного возраста. Формирование интрузий имело место на относительно небольшой глубине, при быстром падении т-ры, вследствие чего возникла серия гибридных пород, с которыми одновременно формировались и «лабрадоровые андезиты» — производные новой гибридной магмы. В. Кудряшова

28266. **Плиоценовый лакколит в бассейне р. Кыртык. Милановский Е. Е.**, Вестн. Моск. ун-та. Сер. биол., почвовед., геол., геогр., 1957, № 3, 157—172

Приведено геологич. описание района р. Кыртык на левобережье р. Баксана (центральная часть Сев. Кавказа) с новыми данными по интрузиву липаритов, названных ранее делленитами (дацито-липариты). Получен новый хим. анализ липарита. Г. Воробьев

28267. **О молодых базальтах Минусинского межгорного прогиба. Лучицкий И. В.**, Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 10, 94—97

Посткаменноугольные базальты образуют дайки, трубообразные тела (некки) и редкопластовые залежи в породах от верхнего девона до перми. По составу они отвечают преимущественно платобазальтам. Произведен хим. анализ 3 обр. и определены оптич. константы важнейших породообразующих минералов. Устанавливается некоторое сходство некков с трубками взрыва в Южной Африке и на Сибирской платформе. Г. Воробьев

28268. **О нахождении аксинита в лавах Вентерсдорп (Кинросс, Трансвааль, Южная Африка). Барбор, Берд, Голд** (An occurrence of axinite in Ventersdorp lavas from Kinross, Transvaal, South Africa. Barbour E. A., Bird H. H., Gold D. P.), Mineral. Mag., 1957, 31, № 237, 495—496 (англ.)

Скважиной алмазного бурения в покрове андезитовой лавы вскрыты аксинитсодержащие кварц-ортоклазовые жилы. Хим. состав аксинита (в %): SiO_2 45,80, Al_2O_3 17,29, Fe_2O_3 2,34, FeO 6,03, MnO 0,93, MgO 2,19, CaO 18,62, Na_2O 0,22, K_2O 0,20, B_2O_3 3,85, TiO_2 0,20, P_2O_5 0,26, H_2O+ 1,65, H_2O- 0,05, сумма 99,63. Уд. в. 3,23. Определены простейшие физ. свойства и оптич. константы. Предполагается, что жилы образовались в пневматолитовую стадию в связи с интрузией бушвельдского гранита. Г. Воробьев

28269. **Трубчатая структура серпофита. Меренков Б. Я., Толстихина К. И., Александров А. Л.**, Докл. АН СССР, 1957, 112, № 3, 516—518

Проведено электронномикроскопич. исследование структуры образцов серпофита двух типов: а) продольношестоватого из Красноуральского месторождения и б) аморфного из Баженовского месторождения на Урале. Первый имеет кораллоподобную структуру, которая выявляет множество плотно прилегающих одна к другой трубок с более или менее одинаковыми диаметром и толщиной стенок. Внутренний диаметр трубок 0,03—0,06 μ, внешний 0,09—12 μ, что на много больше, чем у хризотиласбеста. Кроме того, в отличие от последнего у серпофита наблюдаются трубки двух диаметров, которые вставлены одна в другую, образуя структуру «трубка в трубке». Аморфный серпофит на общем фоне бесформенной серой массы выявляет пятна темно-серого цвета, которые соответствуют углублениям, разделяющим всю массу на отдельные участки с неправильными очертаниями. В бесформенной массе изредка встречаются отдельные черные мелкие пятна округлой формы или группы таких пятен, которые авторы рассматривают как выходы неравномерно распределенных в аморфной массе отдельных трубок серпофита или группы их. Это подтверждается наличием некоторой оптич. анизотропии аморфного серпофита. В. Франк-Каменецкий

28270. **Муассанит в кимберлитах Восточно-Сибирской платформы. Бобриевич А. П., Калюжный Вл. А., Смирнов Г. И.**, Докл. АН СССР, 1957, 115, № 6, 1189—1192

При минералогич. анализе шлихов кимберлитов, вместе с пиропом, хромдиопсидом и оливином был обнаружен редкий минерал муассанит SiC, достоверно известный до этого только в метеоритах. Минерал под бинокуляром окрашен в голубые и зеленые тона; отмечены в отдельных зернах переходы из одной окраски в другую. Цвет при нагревании до 600—700° не меняется. Твердость 9, уд. вес 3,1, $N_0 = 2,655$, $N'_e = 2,697$. Спектр. анализ кроме Si и C показал присутствие Fe, Al и Mg. В отличие от алмаза он не сгорает в струе кислорода при 1100°. Л. Флерова

28271. **Происхождение остаточных пегматитов камерного типа на Волыни. Ермаков Н. П.** В сб.: Пьезооптич. кристаллосырье. № 1. М., 1956, 21—38

Автор выделяет по морфологии и строению 4 типа пегматитов (П) Волыни: камерные, шлировые, жильные и штоковые. Только в первом типе отмечаются промышленные скопления кристаллов кварца (морион), топаза, берилла и фенакита. Особенностью бескорневых камерных П является постепенный переход к вмещающим крупнозернистым гранитам и первичное зональное строение. Формирование этих П происходило из неперемещенных «остаточных» гранитных расплавов, которые образовывали дочерние очажки в коре консолидировавшегося плутона. Кристаллизация крупных ограненных кристаллов кварца и топаза происходила из ультраостаточного кремне-галоид-

ного водн. расплава-раствора, соответствовавшего гидротермальной «рапе» при т-рах от > 600 до < 60° и заполнявшего камеру-«жеоду». По морфолого-генетич. особенностям камерный тип II противопоставляется инъекционному (жильному) типу. В. Кудряшова

28272. **Петрология и общие черты металлогении Омсукчанского рудного узла (Северо-Восток СССР).** Матвеенко В. Т., Тр. Всес. Магаданск. н.-и. ин-та-1 М-ва цветн. металлургии СССР, 1957, вып. 31, 75 стр., илл.

В районе Балыгычан-Сугойского прогиба, выполненного нижнемеловыми континентальными осадками, описано 2 магматич. комплекса: вулканогенный (сеноман — сенон) и интрузивный (верхний мел — начало плиоцена); последний сложен петрографич. рядом пород от габбро до ультракислых гранитов, а также пироксенитами и горнблендитами. Оруденение (преимущественно Sn и частично W) приурочено к пегматитам и более поздним дериватам интрузии. Среди них выделены формации: касситеритово-пегматитовая, собственно касситеритово-кварцевая и с Fe-силикатами, окислами Fe и сульфидами (типы: турмалиновый, магнетит-хлоритово-турмалиновый, магнетитово-хлоритовый, хлоритовый, сульфидно-турмалиновый и сульфидно-хлоритовый); слабо развиты оловоносные скарны. Подчиненные хим. элементы: Zn, Pb, Cu, Bi, Co, Ag, Au. Акцессорные элементы: Ga, Ge, Cd, Ta, Nb, Tl, Zr, Se, Te, Sc. Приведены хим. анализы: 13 оловоносных гранитов, 2 гибридных пород (гранодиориты), 5 глинистых сланцев (а также среднее из 15 анализов песчаников и сланцев), 1 арсенопирита, 1 альбита, 1 турмалина и 2 биотитов (с дополнительным рентгеноспектральным определением). Г. Воробьев

28273. **Метасоматические сиениты из Кирумба (Киву) и калиевый характер лав из Вирунга.** Денайер (Les syénites métasomatiques de Kirumba (Kivu) et le caractère potassique des laves des Virunga. Denaeyer Marcel-E.), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 17, 1448—1451 (франц.)

Проведено систематич. исследование массива Кирумба в Африке. Массив сложен в основном содалито-канкринитовыми сиенитами с нефелином или без него, местами переходящими в луяврит. В северной части массива развиты слюдистые сиениты, которые образуют переход к слюдистым сланцам вмещающих пород. На основе петрографич. и хим. изучения автор приходит к выводу о том, что данные сиениты образовались в результате Na-метасоматоза и десиликации слюдистых сланцев с частичным выносом калия. При этом имели место следующие процессы: 1) микроклинизация мусковита, 2) альбитизация микроклина с выносом K, 3) десиликация альбита и образование нефелина, содалита и канкринита; барилиты образовались на основе лепидомелана по следующей схеме: 4) альбитизация лепидомелана с выносом K и Fe, 5) альбит + магнетит + $CaCO_3$ → нефелин + акмит + + меланит. Эти р-ции происходили на месте и исключали диффузию на большие расстояния. В результате побочных р-ций образовались сфен, флюорит, апатит, идокраз и др. С большей или меньшей надежностью установлено присутствие торита, церита, чевкинита, эвксенита, пирохлора и минералов группы ловенита и вёлерита. Исключительная свежесть сиенитов, отсутствие механич. деформаций и метаморфизма, слабая метамиктность радиоактивных минералов приводят к заключению об относительно молодом возрасте образования. Небольшие сиенитовые массивы, аналогичные массиву Кирумба, известны на западе Вирунга и в Урунди. Автор считает возможным, что их подстилают ,,шерщел. породы. Калий, освобождающийся в ходе р-ций (2) и (4) в этих породах, может входить в состав базальтовых магм, которые сами по себе дифференцированы на базаниты, нефелиниты и т. д. в результате десиликации путем ассимиляции известняков. Таким образом, можно объяснить особый характер калиевых (лейциты, микениты) и натриево-калиевых (кивиты, лейцит-нефелиниты) лав из Вирунга. Приведено 5 хим. анализов мусковитового сланца, сиенитов и луяврита. Л. Афанасьева

28274. **Новый факт в пользу коллоидного образования кварцевых жил.** Фирсов Л. В., Тр. Всес. Магаданск. н.-и. ин-та-1 М-ва цветн. металлургии СССР, 1957, вып. 19, 1—8

Описан случай пересечения жильного кварца более поздними прожилками того же минерала, что, по мнению автора, является доказательством образования трещин в аморфном жильном материале (до раскристаллизации его в кварц), по которым формировались более поздние кварцевые прожилки. Резюме автора

28275. **Поверхностное натяжение расплавленных йодистых соединений тяжелых металлов и их отношение к сульфидным парагенезисам.** Рингвуд (Surface tensions of molten heavy metal iodides and their relation to sulphide paragenesis. Ringwood A. E.), Proc. Australas. Inst. Mining and Metallurgy, 1956, № 180, 55—74 (англ.)

Исследования поверхностного натяжения расплавов йодистых соединений тяжелых металлов методом макс. давления при кипении позволили интерпретировать некоторые взаимоотношения сульфидов в рудных отложениях. Установлено, что способность понижать поверхностное натяжение в силикатных расплавах зависит от характера хим. связи в соединениях типа сульфидов. Соединения с ковалентной связью наиболее эффективны в понижении натяжения. Эта способность уменьшается в ряду: CuS, FeS, ZnS, Bi_2S_3, PbS, Cu_2S, Ag_2S, по мере преобладания в соединениях ионной связи. Этот ряд весьма сходен с парагенетич. рядом сульфидов в рудных отложениях. В. Кудряшова

28276. **Исследования по микроэлементам в рудных минералах.** Такимото, Минато (Studies on the minor elements in ore minerals. Takimoto, Kiyoshi, Minato Taneo), Mem. Fac. Engng, Kyoto Univ., 1956, 18, № 3, 237—254 (англ.)

Произведено морфологич., минераграфич., хим. и спектральное изучение сфалеритовых руд, приуроченных к пирометасоматич. образованиям Тотибора (рудник Камиоока, Япония). Со сфалеритом ассоциируют: галенит, магнетит, халькопирит, пирит и пирротин. Пределы хим. состава сфалеритовых концентратов по 21 анализу (в %): Zn 37,36—59,18, Pb 0,47—17,37, Fe 2,42—6,43, Mn $1,0 \cdot 10^{-3} - 1,38 \cdot 10^{-1}$, S 22,04—31,01, Se $1,4 - 9,2 \cdot 10^{-4}$. 12 спектральных анализов качественно дополнительно обнаружили: Bi, Ag, Ca, Cd, Cu, Sb, Mg, Sn, As, Al и Si. Произведены также 1 хим. анализ и 2 спектральных анализа галенитового концентрата. Обсуждаются условия генезиса руд в связи с т-рой среды. Г. Воробьев

28277. **О рентгенометрическом исследовании сульфоантимонитов Азатекского месторождения Армянской ССР.** Сагателян Э. А., Научн. тр. Ереванск. ун-та, 1957, 59, 179—184 (рез. арм.)

Приведены рентгенограммы буланжерита, геокронита, плагионита и семсеита. Г. Воробьев

28278. **О последовательности выделения халькопирита и блеклых руд в некоторых полиметаллических месторождениях Армении.** Григорян Г. О., Гулян Э. Х., Тр. Арм. геол. упр. М-ва геол. и охраны недр СССР, 1957, № 1, 109—113

На примере месторождений Гюмушхана, Гамза, Чирахлу, Маданидзор и имени С. Шаумяна описано в пределах одной стадии минерализации более раннее выделение блеклых руд по отношению к халькопириту.

Предпосылками этого служат определенный парагенезис минералов и приуроченность к областям развития сурьмяной и мышьяковой минерализации. Предполагается, что при наличии в рудоносных р-рах ионов Cu, Fe, As, Sb и S могут скорее образоваться блеклые руды с пиритом, чем халькопирит с антимонитом или реальгаром и аурипигментом. Г. Воробьев

28279. **Замечание о метаморфизме и перекристаллизации в цинковых гранулах при обжиге. Амстуц** (A note on metamorphism and re-crystallization in zinc pellets during roasting. Amstutz G. C.), Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1957, **37**, № 1, 64—67 (англ.)

Анализ состава и строения цинковых гранул после обжига при т-рах 950 и > 1000° показывает, что в результате этого процесса происходит миграция Fe и частично Zn к внешним частям гранул, где они фиксируются в форме магнетита или франклинита. Кроме того, здесь появляется слоистая текстура и крупнозернистая структура, что указывает на процессы метаморфизма при обжиге. Предполагается, что аналогичный процесс происходит в природе, напр. в цинкито-франклинито-магнетитовых рудах мест-ния Нью-Джерси (США). В. Кудряшова

28280. **Месторождения и генезис пирротина и халькопирита в осадочных породах близ Роклей, Новый Южный Уэльс. Стантон** (The occurrence and genesis of pyrrhotite and chalcopyrite in sediments near Rockley, New South Wales. Stanton R. L.), J. and Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, 1955 (1956), **89**, № 1, 73—77 (англ.)

В углистых туфогенных сланцах Роклей найдено сульфидное месторождение. Основной рудный минерал — пирротин, в небольшом кол-ве встречается халькопирит. По мнению автора, отсутствие следов замещения силикатов сульфидами и значительное расстояние (12—14 *км*) от интрузивных массивов являются чертами, не подтверждающими гидротермальный генезис месторождения. По-видимому, это сингенетич. месторождение, претерпевшее последующий метаморфизм: в богатых органич. в-вом морских илах за счет жизнедеятельности микроорганизмов шли процессы восстановления сульфатов морской воды до H_2S; при наличии гидроокислов Fe образовывался гидротроилит, который в присутствии S^{2-} или H_2S превращался в пирит; при последующих процессах метаморфизма происходила диссоциация пирита на пирротин и S; халькопирит образовывался аналогичным путем, причем источником Cu являлись вулканич. породы. Г. Волков

28281. **Некоторые замечания к гипотезе осадочного рудообразования цветных и редких металлов. Русаков М. П.**, Каз. ССР ғылым Акад. хабаршысы, Вестн. АН КазССР, 1957, № 9, 68—73 (рез. каз.)

Не отрицая возможности первично-осадочного или осадочно-эффузивного генезиса названных руд, автор считает, что месторождения этого типа не являются промышленными. Разведкой установлены на них только ничтожные забалансовые запасы металлов. Так, напр., руды Атбасар-Терсакканского района содержат 0,3—0,5% Cu, а руды месторождений Западного Прибалхашья 0,1—0,2% Pb. В. Кудряшова

28282. **Описание и распространение атолловых фосфатных пород в Микронезии. Фосберг** (Description and occurrence of atoll phosphate rock in Micronesia. Fosberg F. R.), Amer. J. Sci., 1957, **255**, № 8, 584—592 (англ.)

По данным рентгеноанализа, слои фосфатных пород на атоллах севернее Маршальских о-вов состоят из зерен органич. карбоната Ca (кальцита и арагонита), сцементированных апатитом. Хим. и спектральные анализы дают содержание P 2,7—14%, среднее ~ 9,5%, Ca 31,3—36,2%. Распространение этих слоев под поверхностными слоями гумуса, наносами фосфатного гуано и под корнями деревьев указывает на их генетич. взаимосвязь. Автор считает, что Ca-фосфат выщелачивался из гуано гуминовыми к-тами, уносился вниз подземными водами и осаждался на контакте с известковистыми осадками. Запасы этих пород недостаточны для промышленной эксплуатации, но они могут служить фосфатным удобрением для местных нужд на плантациях какао. В. Кудряшова

28283. **Некоторые закономерности распределения химических элементов в осадочных породах Северо-Баялдырского района Центрального Каратау. Лурье А. М.**, Геохимия, 1957, № 5, 401—407 (рез. англ.)

В ходе изучения осадочных отложений одного из р-нов Центрального Каратау было установлено, что некоторая часть пород стратиграфич. разреза отличается высоким содержанием Pb, Zn, Ag, Ba, Mn и Fe. Конц-ия Pb превышает в 100 раз кларк Pb в карбонатных породах. Он присутствует в виде тонкораспыленного галенита. Среднее содержание элементов (в %): Zn 0,1, Ag 0,001, Cu 0,0005—0,001, Ba 0,17, Mn 0,06, Fe 0,1; в повышенном кол-ве по сравнению с кларками присутствуют Ti и V. Четкий стратиграфич. контроль в распределении указанных элементов, развитие их на большой площади, относительно равномерное распределение и связь с литологией и фациальными изменениями указывают на их первично-осадочное происхождение. В. Кудряшова

28284. **Донижнепалеозойская кора выветривания на Русской платформе (по материалам глубокого бурения). Веселовская М. М.**, Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 2, 75—92

Древняя кора выветривания обнаружена на обширной территории северо-западной и центральной части Русской платформы. Она залегает на архейских породах и перекрывается гдовскими отложениями. Выделяется 2 типа коры выветривания: белая каолинитовая и красно-бурая, богатая окислами Fe. Приведены хим. анализы обоих типов древних элювиальных пород и, для сравнения, подстилающих пород. Во всех случаях сохранились «корни» коры выветривания — начальные стадии изменения пород. По данным 8 хим. анализов отмечается небольшое уменьшение SiO_2, Na_2O и CaO при незначительном накоплении Al_2O_3. На характер элювиальных пород подстилающие и перекрывающие породы заметного влияния не оказывают. Появление на одинаковых породах разных типов элювиальных образований, вероятно, связано с различным положением этих пород в рельефе того времени. В. Кудряшова

28285. **Болеславицкие кварциты и их экономическое значение. Хмура, Левовицкий** (Kwarcyty bolesławieckie i ich ekonomiczna wartość. Chmura Kazimierz, Lewowicki Stanisław), Przegl. geol., 1957, 5, № 6. 264—271 (польск.)

Исследованы третичные кварциты, выход которых связан с бурыми миоценовыми углями. Хим. состав образцов из 10 месторождений по 127 анализам (в %): п. п. п. до 7,81, SiO_2 87,89—99,60, Al_2O_3 0,02—7,95; Fe_2O_3 0,05—2,16, CaO до 0,50, MgO до 0,23, TiO_2 до 0,45. Физико-технологич. показатели: до прокаливания — пористость 0,20—22,00, об. в. 2,10—2,98, уд. в. 2,18—2,66, жаростойкость 32/35 кон. Зеегера; после прокаливания — пористость 2,31—22,8, об. в. 1,92—2,58, уд. в. 2,40—2,61. Исследован минер. и гранулометрич. состав. Промышленное значение имеют два месторождения: Клещова — Осечница и Олджыхув. По окатанности зерен и минералогич. составу принимается происхождение кварцитов за счет верхнемеловых песчаников. Однако условия образования и связанный с этим про-

цесс силификации остается еще невыясненным.

Н. Лобанов

28286. **Петрографическая характеристика триасовых отложений Шаруро-Джульфинского антиклинория.** **Азизбеков Ш. А., Ахундов Ф. А.**, Мә'рузәләр. АзәрбССР Элмләр Акад. Докл. АН АзербССР, 1957, 13, № 10, 1063—1067 (рез. азерб.)

Приведены краткая петрографич. характеристика и пределы хим. состава (по 65 анализам) карбонатных пород, в том числе доломитов, из всех трех отделов триаса. Выделены 3 генетич. разности доломитов: первично-осадочная (хемогенная), сингенетическая и диагенетическая.

Г. Воробьев

28287. **Новый глауконито-сидеритовый горизонт в третичных отложениях Западной Сибири. Харин Г. С.**, Вестн. Зап.-Сиб. геол. упр., 1957, № 1, 58—61

Описан горизонт кварц-глауконитовых песков с прослоями сидеритов (известных ранее под названием зеленовато-серых песков с прослоями доломитизированных песчаников). Хим. состав сидеритов с примесью кварца и глауконита (по 8 анализам, в %): Fe (валовое) 26,00—39,86, Fe_2O_3 1,05—4,35, Al_2O_3 1,35—5,41, FeO 32,51—49,72, MgO 0,25—1,45, CaO 0,42—2,17, SiO_2 13,15—34—14, TiO_2 0,10—0,88, P_2O_5 0,147—0,378, Mn 0,18—0,40, п. п. п. 17,01—25,23. Определен минералогич. состав сидерита, песков и алевролитов, получена термограмма сидерита и произведен спорово-пыльцевой анализ. Предполагается, что в прибрежно-морских условиях возможен переход глауконито-сидеритового оруденения в сидерито-гидрогётитовое.

Г. Воробьев

28288. **К вопросу о генетической классификации угленосных формаций. Пинчук О. И.**, Изв. Днепропетр. горн. ин-та, 1957, **29**, 132—157

28289. **Минеральные новообразования в конкрециях угленосных отложений западной части Донецкого бассейна. Зарицкий П. В.**, Докл. АН СССР, 1957, 116, № 1, 131—134

Кратко описаны новообразования кальцита, анкерита, барита, каолинита, кварца, халцедона, пирита, галенита и сфалерита. Отсутствие сидерита свидетельствует о более позднем образовании кальцита, когда Fe теряет свою подвижность в силу меньшей растворимости $FeCO_3$. Энергичное движение $FeCO_3$ осуществляется лишь в ранний период диагенеза, при высокой конц-ии CO_2 в иловых р-рах. Позднедиагенетич. минералы образуются после разложения органич. в-ва в осадке. Наличие CO_2 и H_2 в иловых р-рах подтверждается присутствием сульфидов. К аутигенным новообразованиям относятся гидроокислы Fe, мелантерит и гипс.

Г. Воробьев

28290. **Фации озерного типа в юрских отложениях нижнего течения реки Большой Нарын. Карабалаев К. К.**, УзССР Фанлар Акад. ахбороти. Геол. фанлари сер., Изв. АН УзССР. Сер. геол., 1957, № 3, 49—56 (рез. узб.)

Юрские отложения Нарынского месторождения каменного угля слагают южное крыло антиклинальной Карагундайской складки и делятся на 3 свиты: угленосную, надугольную и пестроцветную. При изучении отложений надугольной свиты установлено, что они представлены фациями (Ф) озерных водоемов. Выделены 2 основные Ф: I — береговой зоны и II — центральной зоны озера. I Ф характеризуется песчано-алевритовым составом, цемент глинистый, железисто-глинистый и карбонатный. II Ф — представлена алевропелитами и пелитами, отмечены прослои углистого в-ва и аргиллитов, а также линзы и конкреции сидерита. Хим. состав (в %) осадков надугольной свиты (среднее из 4 проб): SiO_2 53,4; Fe_2O_3 1,75; FeO 3,96; TiO_2 0,64; MnO 0,22; P_2O_5 0,31; Al_2O_3 11,21; CaO 10,88; MgO 1,44; Na_2O 1,05; K_2O 1,8; H_2O 0,66; CO_2 8,18. По сравнению с хим. составом осадков угленосной свиты отмечено увеличение содержания CaO, MgO, CO_2 и FeO.

Л. Флерова

28291. **Доломитовые осадки на юго-востоке Южной Австралии. Олдерман, Скиннер** (Dolomite sedimentation in the South-East of South Australia. **Alderman A. R., Skinner H. Catherine W.**), Amer. J. Sci., 1957, **255**, № 8, 561—567 (англ.)

Тонкозернистые карбонатные осадки плейстоцено-четвертичного возраста встречаются на широкой площади Юго-Восточной провинции Австралии. Породы сложены (по данным рентгеноанализа) доломитом и кальцитом с примесью обломков кварца и органич. в-ва; в небольшом кол-ве всегда присутствуют глина и галит. Пределы хим. состава по 6 анализам (в %): SiO_2 6,86—54,34, TiO_2 до 0,56, Al_2O_3 1,11—13,92, Fe_2O_3 0,25—4,44, CaO 3,11—34,77, MgO 1,34—11,22, CO_2 6,43—39,39, SO_3 0,02—1,46, NaCl 0,07—7,88, H_2O 1,84—12,06, органич. в-во 0,17—1,28. Осадки формировались в многочисленных соленых озерах и мелководных морских заливах. Приведены 11 анализов озерной и морской воды, соленость которой колеблется от 0,25 до 22,6%. Выделению доломитовых осадков способствует увеличение pH при усыхании бассейнов.

В. Кудряшова

28292. **О составе и свойствах диктионемового сланца месторождения Маарду, ЭССР. Киррет О. Г., Поликарпов Н. К., Луцковская Н. Л., Валдек Р. Г., Эйзен Ю. И.**, Изв. АН ЭстССР. Сер. техн. и физ.-матем. н., 1957, 6, № 2, 170—183 (рез. эст., англ.)

Верхнекембрийский диктионемовый сланец в пределах мест-ния находится между горизонтами песчаников — сверху оболовым и снизу глауконитовым. Приводятся данные по хим., физ. и термич. анализам 11 обр. этой породы. В состав сланца входят 15—18% органич. в-ва и 82—85% минер. части, состоящей из К-полевого шпата, кварца, глинистого в-ва. В виде включений встречаются гипс, пирит, марказит. 80% SiO_2 входит в состав полевого шпата и кварца, а 20% — глинистого в-ва. Al_2O_3 распределяется между полевым шпатом (54%) и глинистыми минералами (46%); $SiO_2 : Al_2O_3 \approx 7$. 56% Fe приходится на долю пирита, 43,4% — окислов Fe и 0,6% — нерастворимых силикатов. Ca^{2+} и Mg^{2+} находятся в виде сернокислых солей, окислов и гидратов и в крайне малом кол-ве в виде углекислых солей. Среднее содержание органич. углерода равно 11,16%, пиритной серы 1,29%. Средний состав органич. массы (в %): C 67,65, H 7,58, O 18,53, N 3,63, S 2,61. При перегонке сланцев выделяются следующие газы (в %): H_2S 16,4, CO_2 10,4, CO 3,5, C_nH_m 5,3, H_2 27,9, C_nH_{2n+2} 35 и H_2 1. Жидкие продукты: смола 3,15% и вода 1,88%.

Г. Волков

28293. **О седиментации, доломитизации и силицификации верхнесилурийских слоев Баррандиена. Напрстек** (Příspěvek k řešení otázky sedimentace, dolomitisace a silicifikace svrchnosilurských vrstev Barrandienu. **Náprstek Vladimír.** Acta Univ. carolinae. Geol., 1954, № 2, 64 s., il.) (чешск.; рез. русск., англ.)

Изложены результаты осадочно-петрографич. исследования карбонатных пород, в хим. отношении представленных диагенетич. и эпигенетич. слабо доломитными известняками и доломитами. К раннедиагенетич. относятся слоистые неорганогенные доломиты, встречающиеся среди глин. В диагенетич. доломитных известняках обломки раковин тентакулит и остракод доломитизированы, а криноидей — кальцитизированы. Эпигенетич. разности более пористы, и обломки раковин доломитизированы и в большей степени выщелочены. В их полостях обычно находится битуминозное в-во. При доломитизации органодетритных из-

вестняков решающими были следующие факторы: обогащение нижних слоев стоячей морской воды Mg, аккумуляция органич. остатков, содержавших повышенные кол-ва $MgCO_3$, с последующим выщелачиванием; наличие CO_2, способствующее растворению горных пород и обогащению вод солями Mg. Другим источником Mg в морской воде может быть батский морской вулканизм. По мере доломитизации уменьшается зернистость известняков, причем глинисто-битуминозное в-во вытесняется и скапливается в определенных местах. Возникновение пористости является результатом объемных изменений при метасоматич. замещении известняка в доломит. Силицификация пород (диагенетич. процесс) происходила или при доломитизации или после нее. Источником SiO_2 были иглы губок. Миграция SiO_2 осуществлялась только в карбонатной среде в присутствии Mg^{2+}, в глинистых горизонтах она отсутствовала. Выпадение SiO_2 (образование роговиков) происходило в процессе разрушения коллоидов, образовавшихся при отмирании фауны. Приведено 11 неполных хим. анализов исследованных пород. Г. Волков

28294. **Минералогическая характеристика горных пород соленосной толщи Приереванского района. Джафаров А. А.**, Тр. Арм. геол. упр. М-ва геол. и охраны недр СССР, 1957, № 1, 103—108

Кратко описаны выделения каменной соли и вмещающие породы — песчаники, глины и ангидриды. По данным многочисленных хим. анализов (анализы не приводятся), содержание Cl в галите достигает (в %) 55,81, Na 37,67, Ca 1,21, Mg 0,65, SO_4 2,73, K 1,26. Фазовый состав соли (в %): NaCl до 98,0, $CaSO_4$ до 3,86, $MgSO_4$ до 1,16, $CaCl_2$ до 0,47, $MgCl_2$ до 2,53, KCl до 2,41. Ассоциирующие с галитом минералы: карналлит (до 7,95%), ангидрит (до 3,56%), каинит (до 2,21%), сильвин (до 1,15%). В нерастворимом остатке обнаружено 23 терригенных и аутигенных минерала. Хорошо сохранившиеся скелетно-зональные образования говорят о процессах первичной седиментации, а отсутствие следов зональности связывается со вторичными процессами, в результате которых галит подвергся перекристаллизации. Г. Воробьев

28295. **Клодавские калийные соли. Бобровницкий, Канёк, Сикора** (Kłodawskie sole potasowe. Bobrownicki Włodzimierz, Kaniok Kazimierz, Sikora Stanisław), Chemik, 1957, **10**, № 7-8, 199—202 (польск.)

Исследованные соли по фазовому составу являются смешанными и состоят из галита, карналлита, сильвинита, кизерита с незначительной примесью ангидрида, ила, а в некоторых слоях лангбейнита. Преобладающим минералом является карналлит. Приведен хим. состав некоторых характерных проб. Месторождение имеет большое практич. значение. Н. Лобанов

28296. **О фациях, калиеносности и бороносности галогенного кунгура Прикаспийской низменности, Актюбинского, Чкаловского и Башкирского Приуралья. Кореневский С. М.**, Докл. АН СССР, 1957, **116**, № 3, 474—477

28297. **Доказательство многократности лёссообразования в западной Айове. Ханди, Дейвидсон** (Evidence of multiple loess deposition in western Iowa. Handy R. L., Davidson D. T.), Proc. Iowa Acad. Sci., 1956, **63**, 470—476 (англ.)

В лёссовых отложениях карьера Кресент Сити выделяется несколько зон, обогащенных глинистым в-вом. Хим. исследования по разрезу мощностью 50 *м* позволили выделить 4 пачки, отвечающие четырем наступлениям висконсинского оледенения. Содержание глины, карбоната и органич. в-ва (по 29 анализам) колеблется в пределах соответственно (в %): 17,8—24,0, 1,9—14,6 и 0,18—1,59 в верхних частях пачек и 13,0—16,6, 8,0—20,5 и 0,05—0,52 — в нижних. Такой анализ позволяет более точно стратифицировать разрез. В. Кудряшова

28298. **Изучение морфологии монтмориллонитов методом электроосаждения. Влияние катионов кальция. Меринг, Оберлен, Вильер** (Étude par électrodéposition de la morphologie des montmorillonites. Effet des cations calcium. Mering J., Oberlin A., Villière J.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1956, **79**, № 10-12, 515—522 (франц.)

Для предотвращения коагуляции частиц при высыхании суспензии предложен метод электрич. осаждения предварительно диспергированных частиц на угольной пленке, нанесенной на металлич. объектоноситель (анод). Анод и платиновую проволоку (катод) погружают вертикально в бидистил. воду, в которую опускают 2—3 капли исследуемой суспензии. Между электродами в течение нескольких секунд пропускают ток $\sim$ 100 *μа* при напряжении $\sim$ 110 *в*. С помощью нового метода подтверждено найденное ранее (Mathieu-Sicaud A. и др., Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1951, **74**, 439) влияние обменных катионов Ca на поведение монтмориллонита из Кан-Берто. Установлена связь между формой первичных частиц (палочки толщиной 20 A) монтмориллонита из Вайоминга и его реологич. свойствам. С. Янковский

28299. **Некоторые соображения относительно образования бентонитов из Славиште. Карамата** (Einige Betrachtungen über die Entstehung der Bentonite von Slavište. Karamata S.), Heidelberg. Beitr. Mineral. und Petrogr., 1957, **5**, № 4, 289—295 (нем.)

На основании 6 хим. анализов туфов и бентонитов в долине Славиште в Югославии рассмотрен вопрос о генетич. связи этих пород. Предполагается, что бентониты могли образоваться: 1) путем изменения туфов на месте залегания последних (серые бентониты) и 2) путем седиментации из водн. суспензий и р-ров (зеленые и желтовато-коричневые бентониты). Расчет хим. баланса в-в, сделанный в предположении, что содержание Al остается постоянным, показывает, что в ходе первого процесса происходит очень сильный вынос Na, K, Ca; Ti выносится примерно на 50%, Si — на 20%. Напротив, содержание Mg удваивается. Отношение Si : Al : Mg или Si : Al : (Mg + Fe) приближается к значению 5 : 2 : 1. Превращение туфов происходит в две стадии: а) изменяется основная масса туфа, которая по хим. составу соответствует смеси кварца и К-полевого шпата, и б) происходит изменение обломочных включений, среди которых чаще всего встречается андезин и биотит. Образование бентонитов происходило, по-видимому, в слабокислой восстановительной среде, которая могла возникнуть в результате поступления термальных р-ров. Л. Афанасьева

28300. **О месторождении и свойствах глин в Вичентино. Коллура** (Sulle caratteristiche delle argille pregiate del Vicentino e relativi giacimenti. Collura Paolino), Riv. ingegneria, 1957, **7**, № 8, 909—921 (итал.)

28301. **О бокситовых глинах из Неди (Верхняя Уэле) [Северное Конго]. Матьё** (A propos des argiles bauxitiques de la Nedi (Haut-Uele). Methieu F. F.), Bull. séances. Acad. roy. sci. colon., 1956, **2**, № 4, 658—661 (франц.)

Исследование (см. след. реф.) частично проведено на образцах, взятых автором в Неди в 1918 г. Образцы состоят из каолина, боксита (смесь гиббсита и диаспора), окислов Fe и Ti с примесью известняка и жильбертита, обнаруживая, таким образом, сходство с бокситовыми глинами Ниапу. Л. Афанасьева

28302. **Сведения о бокситах северного Конго. Вандерстаппен, Корниль** (Note sur les «bauxites» du Congo septentrional. Vanderstappen R., Cor-

nil J.), Bull. séances. Acad. roy. sci. colon, 1955, 1, № 4, 690—709 (франц.)

28303. **Глинистые минералы бассейна Вентура, Калифорния.** Куэйд (Clay minerals from the Ventura Basin, California. Quaide William), J. Sediment. Petrol., 1957, 27, № 3, 336—341 (англ.)

28304. **О каолинитизации полевого шпата и слюды при образовании тонштейнов.** Шюллер (Über die Kaolinisierung von Feldspat und Glimmer bei der Bildung von Tonsteinen. Schüller Arno), Chem. Erde, 1956, 18, № 1-2, 47—55 (нем.)

В Сааре установлен новый тип тонштейна (Т), названный автором псевдоморфным или переходным. По внешнему виду и хим. составу он идентичен нормальным угольным Т и переходит в них непрерывно, но резко отличается по структуре и текстуре. Каолинит (I) в нем встречается в двух различных формах: 1) в виде резко ограниченных агрегатов червеобразных или столбчатых кристалликов размером 5—15 μ (псевдоморфозы к I по K-полевому шпату и плагиоклазу) и 2) в виде очень тонких листочков размером до 0,5 *мм* (псевдоморфозы I по слюде, до сих пор неописанные); хим. анализ этих листочков дал почти теоретич. состав I (в %): SiO_2 45,2, Al_2O_3 38,7, Fe_2O_3 0,5, H_2O+ (110°) 14,4; рентгенограмма типична для **I**. Таким образом, в угольных Т происходит полное выщелачивание силикатов до хим. состава **I**, без промежуточных ступеней, с участием гуминовых к-т. При образовании псевдоморфоз по полевому шпату происходит предварительное разрушение решетки последнего. В случае псевдоморфоз по слюде образующиеся листочки I обладают размером и ориентацией старых листочков слюды. Основная масса Т состоит из пропитанного гуминовыми к-тами каолинитового ила. Последний образуется не путем выщелачивания силикатов, а выделяется из р-ров, содержащих SiO_2, Al_2O_3, гуминовые к-ты и образующегося за счет выветривания детрита. Сделан вывод о том, что угольные Т представляют собой нормальные осадки, которые образовались в каменноугольных болотах сингенетически при воздействии болотных вод. Частично они представляют собой разрушенные силикаты, а большей частью новообразования из р-ров. Процессы новообразования и разрушения протекают параллельно на одном участке. От соотношения интенсивности этих процессов зависит степень развития отдельных фаций Т. Расчленение Т по фациям является важным вспомогательным средством при поисках каменноугольных пластов.
Л. Афанасьева

28305. **О свойствах вулканических пепловых почв в районе Токати (остров Хоккайдо). 2. Свойства неорганических коллоидов.** Сасаки, Исидзука (Sasaki Seiichi, Ishizuka Yoshiaki) Нихон додзёхирёгаку дзасси, J. Sci. Soil and Manure, Japan, 1956, 27, № 4, 135—139 (японск.; рез. англ.)

Выделены неорганич. колл. фракции (< 2 μ) из различных слоев исследуемых почв и подвергнуты хим. анализу. Дифференциальным термич. анализом в коллоидах из нижних слоев установлено присутствие гиббсита. С помощью электронного микроскопа в пробах, взятых с поверхности, обнаружены игольчатые кристаллы гидратированного галлуазита. Рентгенографич. анализ обнаружил гидратированный галлуазит, гиббсит, аллофан, гётит, бёмит. Предположен следующий механизм образования этих почв: основной материал вулканич. пепла при изменении дает золи различных окислов и соединений, из которых в слабокислой среде (pH 6∼7) образуется аллофан и после его деалюминизации — гидратированный галлуазит. В иных условиях эти золи выпадают в осадок, образуя гётит, бёмит и другие минералы — окислы. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 24635.
Л. Левин

28306. **Каменные угли Экибастузского месторождения (Общая химико-технологическая характеристика).** Халтурин А. И., Омаров С. Т., КазССР Гылым Акад. хабарлары, Изв. КазССР. Сер. хим., 1957, вып. 2 (12), 90—97 (рез. каз.)

В 19 обр. углей определены технич. показатели и элементарный состав. Содержание битумов, определенное в нескольких обр., колеблется от 0,83 до 0,93%. Хим. состав золы (по 5 анализам, в %): SiO_2 59,25—73,00; Al_2O_3 7,10—23,45; Fe_2O_3 4,00—12,00; CaO 3,00—13,45; MgO 0,80—1,12; SO_3 0,03—0,09; прочие окислы + + потери 0,82—2,57. Огнеупорность золы составляет 1500—1630° (5 определений). Угли отнесены к удовлетворительному и частично к низкосортному энергетич. топливу и могут быть использованы с попутным применением золы в качестве огнеупорного материала.
Г. Воробьев

28307. **Хроматографический микроанализ горных битумов.** Шмерал (Chromatografická mikroanalysa horninových bitumenů. Šmeral J.), Sbírka prací výzkumn. úst., 1956, E, № 17-21, 73—79 (чешск.; рез. русск., нем.)

Рассмотрены преимущества нового битуминологич. метода поисков и разведки нефтяных и газовых месторождений — микрохроматографии. Метод позволяет разделять масла, смолы и асфальтены с точностью 0,0001—0,1 *мг* и отличать органич. в-ва нефтяного происхождения от обычных органич. в-в горных пород (напр., гуминовых).
Г. Воробьев

28308. **Сезонные изменения общей жесткости воды р. Волги в районе строительства Куйбышевской ГЭС за 1951—1954 гг.** Зимина О. Н., Стяжкина Е. Г., Тр. Куйбышевск. мед. ин-та, 1957, 7, 28—32

Общая жесткость (в *мг-экв/л*) р. Волги на створе у Поляны Фрунзе перед вскрытием колеблется между 3,68—5,41, в паводок понижается до 1,58, летом равна 2,2—4,14, зимой 3,76—4,64. В осеннее время 1951 г. она колебалась между 4,04—5,28, в 1952—1954 гг. с сентября по ноябрь уменьшилась с 4,57 до 2,34. Среднее годовое значение жесткости колеблется от 2,53 до 4,30. Непосредственно в районе строительства Куйбышевской ГЭС жесткость воды не меняется.
В. Коншин

28309. **Гидробиологические и гидрохимические материалы по притокам р. Волги в границах Самарской Луки.** Шиклеев С. М., Тр. Куйбышевск. мед. ин-та, 1957, 7, 33—40

Приводятся данные по минерализации, солевому составу и соединениям азота для рек Самары, Б. Кинель, Сока, Сургута, Чапаевки (б. Моча), Усы и Усолки. Все эти реки отличаются высокой минерализацией и высокой жесткостью воды, что объясняется питанием в межень водами пермских горизонтов; засолонение Чапаевки обусловлено почвенными солончаками и солонцами, а Усолки, и, вероятно, Усы — выходом рассолов девонских и пермо-карбоновых горизонтов. В Самаре и Усе кол-во SO_4^{2-} и Cl^- в *мг-экв* почти равно кол-ву HCO_3^-; Б. Кинель, Сок и Сургут характеризуются преобладанием сульфатов щел. и щел.-зем. металлов над карбонатами. Высокое содержание соединений N обнаружено в Самаре (NH_3 до 5,8, NO_2^- до 13,44, NO_3^- до 3,5) и Чапаевке ниже г. Чапаевска (NH_3 60—70, NO_2^- 35, NO_3^- 15—18); в последней, кроме того, содержится общего Fe 100—150, Mn до 1,5, As до 15—20 и Cu до 1,2 *мг/л*, окисляемость 135 *мг/л* O_2, pH 1,5—2,7. В Усолке кол-во Br^- 18 и J^- 0,5 *мг/л*.
В. Коншин

28310. **Комплексные исследования биологического стока реки Волги в районе г. Куйбышева (методика и организация работ).** Шиклеев С. М., Колосова Н. Н., Рухлядев Ю. П., Тр. Куйбышевск. мед. ин-та, 1957, 7, 3—21

Приводятся краткие гидрохим. данные по газовому режиму, а также по режиму и стоку солей, органич.

в-ва и биогенных элементов, подробно изложенные в спец. статьях сотрудников Куйбышевского мед. ин-та.
В. Коншин

28311. Химическая денудация в верховье р. Камы. **Максимович Г. А., Абрамов М. С.**, Уч. зап. Молотовск. ун-та, 1957, **11**, № 2, 95—97

Химическая денудация (ХД) в верховье р. Камы (в пределах Молотовской области) изменяется от 10 до 145 μ в год, в зависимости от географич. зон и особенностей геологич. строения. В бассейнах рек Вишеры и Яйвы она составляет 30—160 μ, в бассейнах рек Косьвы и Чусовой 19—20 μ, выше впадения реки Вишеры в Каму и в бассейне правых ее притоков Кандаса, Иньвы и Обви 12—25 μ, южнее в правобережье Камы 10—11 μ в год. Коэф. ХД рек Молотовской области обычно 1,5—5. В бассейне реки Вишерки с многочисленными соляными источниками ХД 62—145 μ, коэф. 6,89—16,1; в бассейнах рек Ирени, Сылвы и Атера в обрасти развития гипсов и ангидридов ХД 53—87 μ, ее коэф. 7,86—12,43. В крупных реках ХД увеличивается от истоков к устью. В течение года ХД наиболее интенсивна в период паводка, минимальна в период ледостава.
В. Коншин

28312. Гидрохимическая характеристика верховьев рек Тобол и Аят. **Соседов И. С., Слуцкая Ц. И.** КазССР Ғылым Акад. хабарлары, Изв. АН КазССР. Сер. энерг., 1956, вып. 11, 3—12 (рез. каз.)

На р. Тобол у с. Козыревки в 1953 г. сумма минер. в-в в *мг/л* равна на пике половодья 147, зимой 1300; у г. Кустаная за 1941 г. соответственно 130 и 1320 *мг/л*, у г. Кургана в 1949 г. 433 и 1195 *мг/л*. В половодье вода р. Тобол до впадения р. Уй относится по Алекину ко 2-му, иногда 3-му типу, преобладает HCO_3^-, жесткость 3—4°; ниже р. Уй до Кургана 2-й тип воды сохраняется с увеличенным содержанием SO_4^{2-} и Mg^{2+}, жесткость 7—9°. После спада половодья вода переходит в хлоридный тип (в нижней части реки несколько позже, чем в верхней). Гидрохимия р. Аят в низовьях очень сходна с р. Тобол, при меньшей минерализации (*мг/л*) (110 в половодье, 900 в ноябре); жесткость воды в половодье 2—4°, к концу осени 25°. В 1953 г. (близкий к среднему за многолетие) годовой сток растворенных в-в р. Аят и р. Тобол до впадения Аята составляет ~100 тыс. *т*, у г. Кургана — до 700 тыс. *т*. Показатель ионного стока в год по бассейну в целом ~6 *т/км²*, для р. Аят ~ 8,5 *т/км²*. В половодье (апрель — май) ионный сток Тобола у Козыревки составляет ~90% от годового, у Кургана ~ 76%; в зимние месяцы 0,3—2%.
В. Коншин

28313. Биогидрохимический режим р. Алазани в нижнем течении. **Журавлев М. В.**, Мэ'рузэлэр. АзэрбССР Элмлэр Акад., Докл. АН АзербССР, 1957, **13**, № 9, 1009—1012 (рез. азерб.)

Исследования производились в 1952—1953 гг. и в мае 1954 г. у с. Томуллу Самухского района. Т-ра воды 6,2—28,8°, прозрачность по Снеллену 0—2,0 *см*, взвешенных в-в 166—1682 *мг/л*, с максимумом в паводочный период; pH 7,97—8,42, CO_2 свободной (III и V 1953 г.) 2,2—3,3 *мг/л*; максимум бикарбонатной CO_2 (конец зимы) 151,8—169,4 *мг/л*; O_2 100—111% насыщения, окисляемость 5,2—19,9 *мг*O_2*/л* с резким увеличением (до 176—195 *мг/л*) O_2 в период сильных дождей при прохождении так называемой «черной воды». По солевому составу вода р. Алазани гидрокарбонатного класса, группы Са, сухой остаток 196—361 *мг/л*. Содержание Si, P, NO_2, NO_3 и Fe невелико и соответствует их содержанию в реках горного питания.
В. Коншин

28314. Элементы гидрохимии реки Калауса. **Бабанский М. М.**, Материалы по изуч. Ставропольск. края. Вып. 8, 1956, 133—170

Река Калаус, в центральной части Сев. Кавказа, имеет длину 364 *км*, площадь бассейна 9860 *км²*, принимает в себя 81 приток и 24 балки. Минерализация реки в верхнем течении (у с. Сергиевки) достигает во внепаводковый период до 16,3 *г/л*, в весенний паводок снижается до 0,4—0,5 *г/л*. Колебания в минерализации воды и в конц-ии отдельных ионов отмечаются как по продольному профилю реки, так и во времени и зависят от разнообразия геологич. строения и от выпадения. осадков. В общем замечается нарастание общей минерализации и конц-ии отдельных ионов вниз по течению. Сульфатный тип воды в верхнем течении меняется в хлоридно-сульфатный в нижнем. Притоки Калауса, как правило, также сильно минерализованы (до 21,1 *г/л*), то же наблюдается и для вод колодцев; минерализация родниковых вод значительно ниже. Все эти воды преимущественно сульфатного и отчасти хлоридного типа, причем SO_4^{2-} в значительной части образуется за счет окисления сульфидной S, находящейся в майкопских глинах.
В. Коншин

28315. Гидрогеологическая характеристика Померецкого озера (курорт Трускавец). **Гаюн К. Г., Зайцева А. Г., Левченко Т. Ф.**, Геол. сб. Львовск. геол. о-ва при ун-те, 1957, № 4, 343—345

Померецкое озеро, образовавшееся вследствие обвала старой шахты озокеритовой выработки, имеет площадь 6—7 тыс. *м²* и максим. глубину 6—6,5 *м*. Источниками водн. питания озера являются атмосферные осадки и подземный подток высокоминерализованной воды хлоридно-сульфатно-натриевого и хлоридно-натриевого состава. Благодаря этому вода по вертикали неоднородна. Минерализация воды на поверхности до 1 *г/л*, с 1,5—2 *м* — резко увеличивается, достигая в придонных слоях 10—14 *г/л*. Сульфаты, преобладающие среди анионов на поверхности, в придонном слое почти исчезают в процессе десульфатизации; кол-во Cl^- и HCO_3^- у дна сильно увеличивается. На поверхности O_2 5,5, CO_2 9,2, H_2S 1—2, углеводородов 0,67 *мг/л*. На глубине 1,5—2 *м* O_2 полностью исчезает. В придонных слоях CO_2 до 250, H_2S до 300 и углеводородов до 20 *мг/л*. На глубине 4—5,5 *м* обнаружены пурпурные бактерии. Озеро может быть использовано для лечебных целей.
В. Коншин

28316. Физико-химическое данные воды озера Друзно. **Громадская** (Stosunki fizyko-chemiczne wody jeziora Druzno. **Gromadska Melityna**), Ekol. polska, 1956, A4, № 10, s. 317—332 (польск.; рез. русск., англ.)

Исследования сводились к определению прозрачности, т-ры, растворенного O_2, карбонатной жидкости, органич. в-в (окисляемость), NO_3, PO_4, Fe, Cl (соленость). Общая характеристика озера Друзно: плоский водоем ~1 *м* глубины; термич. и кислородные условия ввиду хорошего перемешивания во всем слое воды одинаковы; pH зимой и осенью 7,3—7,6, весной и летом 8,2—8,3; прозрачность малая; вода мягкая; периодич. увеличение содержания Cl от 20 до 600 *мг/л*; окисляемость большая; NO_2^-, NH_3, PO_4^{3-} и Fe^{3+} имеются в малом кол-ве и их следует считать случайными. Озеро Друзно по характеру — прудовый всдоем. Приложены таблицы физ.-хим. показатели в марте, мае, июле и ноябре 1951 г., а также т-р и содержания O_2 по сезонам 1951 г.
Н. Лобанов

28317. Гидрохимическая и гидробиологическая характеристика озер поймы р. Волги в границах Куйбышевской области. **Шиклеев С. М.**, Тр. Куйбышевск. мед. ин-та, 1957, **7**, 101—104

Круглогодичные стационарные исследования режима оз. Зелененького и Песочного и полевые — оз. Ставропольского, Липового, Карасевого, Белого, Теплого и Климовского показали, что содержание (в *мг/л*) O_2 весной и осенью 8—20, в конце февраля падает до 0,5—0, CO_2 от 3 до 59, pH 7—8; из биогенов: Fe 0,1—

0,5; P 0,01—0,05; NO_3 до 0,5, NO_2 до 14,1. Повышенное содержание SO_4^{2-} в оз. Липовом и высокое в оз. Белом объясняются питанием их в межень грунтовыми водами. Высокая минерализация оз. Карасева обязана поступлению хозяйственно-бытовых сточных вод.

В. Коншин

28318. **К химизму воды озера Нейзидлер. Хок** (Ein Beitrag zur Chemie des Neusiedlersee-Wassers. Hock Rudolf), Prakt. Chem., 1957, 8, № 6, 163, 164, 166 (нем.)

Озеро Нейзидлер, в вост. части Австрии, представляет степное озеро длиной 36 *км*, шириной 7—15 *км*, площадью 320 *км*², глубиной 0,8—1 *м*. Минерализация воды (в *мг/л*) ~ 2000; вода имеет пониженное содержание Ca^{2+} (16—18) и значительное кол-во Na^+ ~ 420, Mg^{2+} ~ 140, Cl^- ~ 230 и SO_4^{2-} ~ 580. Наряду с $NaHCO_3$ вода содержит Na_2CO_3, что обусловливает высокий pH (8,45). Таким образом, вода озера представляет гипотонич. слабо щел. горько-соленую минер. воду. Разницы в солевом составе воды открытой части озера и в зарослях не наблюдается, в последних только больше органич. в-в и меньше O_2, который здесь при низком стоянии уровня почти исчезает; одновременно, особенно в теплые дни, в этих местах вода приобретает желтое окрашивание и сильный запах H_2S.

В. Коншин

28319. **Химические исследования воды Плитвицких озер в Хорватии. Ивекович** (Chemical investigations of the water of Plitvice Lakes in Croatia. Iveković H.), Bull. Scient. Conseil acad. RPFY, 1956, 3, № 2, 40—41 (англ.)

Наблюдения производились в 1951—1954 гг. Вода озер и их притоков содержит почти исключительно гидрокарбонаты Ca и Mg и лишь следы органич. в-в. Общая жесткость в верхних озерах 240 *мг/л* $CaCO_3$ (21°), в нижних — 200 *мг/л* (17,5°), из которых на долю карбонатной жесткости приходится не более 25 *мг/л* (2,2°). При прохождении через озера щелочность уменьшается. С глубиной общая щелочность иногда увеличивается, карбонатная щелочность всегда уменьшается, в гиполимнионе, как правило, карбонатов нет, и осаждение их происходит только в мелководьях. Осаждение карбонатов больше в верхних озерах, чем в нижних. Так как в небольших озерах уменьшение щелочности гораздо значительнее, чем в больших, их заполнение отложениями происходит быстрее. По расчетам автора, полное заполнение озер отложениями произойдет за 40 тыс. лет. Отложения озер состоят преимущественно из $CaCO_3$ и кол-во примесей (SiO_2, Fe, Al, органич. в-в) уменьшается от верхних озер к нижним.

В. Коншин

28320. **Растворимость карбоната кальция (кальцита) в природных водах при различных парциальных давлениях CO_2 и температуре 25°. Еременко В. Я.**, Гидрохим. материалы, 1955, 25, 196—208

Изучалась растворимость $CaCO_3$ в различных природных водах и в синтетич. р-рах, имеющих тот же ионный состав, что и природные. Опыты выполнены при парц. давлениях CO_2 0,00442, 0,0157, 0,0602 и 0,0795 *атм* при 25° и в двvх образцах вод пoи 0° и парц. давлении CO_2 0,0160 *атм*. Исследования показали, что для природных вод с минерализацией до 1 *г/л* растворимость $CaCO_3$ при 25° и P_{CO_2} до 0,08 *атм* может быть вычислена теоретически с погрешностью +8 —5%, а с минерализацией от 1 до 15 *г/л* — с погрешностью +16 —10%. Высказано мнение, что в интервале т-р 0—25° вычисления могут быть произведены с той же погрешностью. Опыты показали, что влияние органич. в-в незаметно при их малом содержании.

Ю. Трусов

28321. **Геохимические исследования по содержанию тяжелых металлов в поверхностных водах. Берг, Гедеон, Штегена** (The geochemical investigation method utilizing heavy metal contents of running waters. Bergh A., Gedeon A. Z. T., Stegena L.), Acta geol. Acad. sci. hung., 1957, 4, № 3-4, 321—329 (англ.; рез. русск.)

При проведении исследований на одном из месторождений гор Матра (Венгрия) отмечено, что содержание тяжелых металлов (ТМ), определявшихся дитизоновым методом, в реках и ручьях, протекающих по рудным полям, очень невелико, а иногда и отрицательно. При определении содержания Cu^{2+} отмечено, что кол-во его резко падает (от 23 до 0,00571 *мг/л*) на расстоянии 54 *м* от месторождения. Предполагается, что ионы ТМ привносятся в воду ручьев грунтовыми водами, циркулирующими на большой глубине. Причиной исчезновения ионов из вод ручьев являются обменные р-ции с неорганич. коллоидами, находящимися в поверхностных водах.

Л. Флерова

28322. **Пример изменения минерализации пластовых вод. Дигурова Т. М.**, Мә'рузәләр. АзәрбССР Элмләр Акад., Докл. АН АзербССР, 1957, 13, № 10, 1087—1090 (рез. азерб.)

Описан опыт по исследованию пластовой воды свиты ПК (южное крыло Балахано-Раманинской складки). Изучаемая вода испарялась в стеклянном баллоне при комнатной т-ре. Хим. анализ воды (*мг/экв*): Ca^{2+} 0,23; Mg^{2+} 0,18; $Na^+ + K^+$ 25,81; Cl^+ 17,03; SO_4^{2-} 0,04; HCO_3^- 6,28; CO_3^{2-} 1,3; уд. в. 1,0122. Хим. анализы через 10 и 14 месяцев после начала опыта показали (соответственно): увеличение уд. в. 1,0242 и 1,0641; Cl^- 31,02 и 86,6; CO_3^{2-} 13,19 и 40,79; $Na^+ + K^+$ 49,07 и 136,91; небольшое увеличение Mg^{2+} 0,19 и 0,25; сульфатов 0,05 и 0,19 и нафтеновых к-т. Кол-во Ca^{2+} практически остается постоянным. Содержание B и J увеличивается в 5 и 1,5 раза. Отмечено, что тип воды остается прежним (гидрокарбонатно-натровым) вода сохраняет щел. свойства. Предполагается, что появление таких аномальных щел. вод с большой минерализацией в нефтяных районах связано с миграцией углеводородных газов снизу вверх, способствующих конц-ии солей в пластовой воде.

Л. Флерова

28323. **Об особенностях формирования трещинных вод Украинского кристаллического щита. Бабинец А. Е.**, Докл. АН СССР, 1957, 114, № 2, 404—406

В трещинной зоне щита встречаются: 1. Воды зоны выветривания, формирующиеся под влиянием ландшафтно-климатич. условий, гидрокарбонатные в северной части щита (минерализация 0,5—1,0 *г/л*, растворенных газов, в % 2—6, из них CO_2 8—20, O_2 3—18, N_2 70—88) и сульфатные в южной (минер-ия до 5,0 *г/л*, растворенных газов, в % 4,0, из них CO_2 2—3, O_2 8—20, N_2 80—90). 2. Метаморфизованные галитные воды осадочно-метаморфич. толщи пород Криворожской синклинали, по-видимому, морского генезиса. Воды встречены в глубоких шахтах (минер-ия 72—81 *г/л*, Br 126—147 *мг/л*, J 0,3—1,0 *мг/л*, Cl/Br = 329 — 344, растворенных газов, в % 1,0—2,0, из них CO_2 3—12, O_2 8—12, He 0,16—1,43, N_2 70—80). 3. Углекислые воды, связанные с зонами древних разломов, формирующиеся при участии вадозных вод и CO_2, метаморфич. происхождения. Воды г. Хмельника гидрокарбонатно-хлоридно-натриево-кальциевые (минер-ия до 5 *г/л*, Br 0,007 *мг/л*, J 0,048 *мг/л*, Cl/Br = 16 500, растворенных газов, в основном CO_2, более 20%, CO_2 0,7—0,8 *г/л*); воды г. Мироновки гидрокарбонатно-магниево-кальциевые (минер-ия 2,5, CO_2 — 0,2 *г/л*).

В. Кононов

28324. **Гидрогеологические условия сернистых терм в Велке Лосинах в Моравии. Шилар** (Hydrogeologické poměry sirných therem ve Velkých Losinách na Moravě. Šilar Jan), Univ. carolina. Geol., 1956, 2, № 1, 25—43 (чешск.; рез. русск., нем.)

Указывается, что в Чехословакии на базе большинства минер. источников созданы курорты. Наиболее старым курортом является курорт Велке-Лосины в Моравии, где проведены гидрогеологич. работы и разработаны предложения для более рационального использования минер. воды. Сероводородные слабоминерализованные термы курорта Велке-Лосины являются единственными минер. источниками в Чешском массиве с большим содержанием H_2S и H_2SiO_3. Минерализация воды — 250—310 *мг/кг*, т-ра двух теплых источников Элишка и Мария 27°, т-ра холодных источников Карел и Мария Терезия 10,7°. Курорт расположен на аллювиальной террасе реки Десна в Северной Моравии. Выход минер. источников приурочен к комплексу метаморфич. пород Высокого Есеника, осложненного тектонич. разломами. Сероводородные термы — это трещинные воды, выход которых наблюдается по долине реки на протяжении 4 *км*. На курорте дебит теплых эксплуатируемых источников составляет 118 *л/мин*. Дебит холодных источников незначителен. Хим. состав холодных и теплых минер. источников идентичен. Минер. вода поступает на поверхность с глубины, по-видимому, ~ 1000 *м*, в связи с разгрузкой в вышележащие наносные аллювиальные отложения. Считалось ранее, что H_2S в воде является ювенильным. На основании хим. состава минер. вод можно судить, что возникновение H_2S происходит на глубине в результате сульфатной редукции. Предполагается, что глубоким бурением возможно получить минер. воды аналогичного состава, но более высокой т-ры, обладающей большой бальнеологич. ценностью, возможно, с большим кол-вом H_2S и большой радиоактивностью. К. Богородицкий

28325. О термальных минеральных водах Новоселовского района степного Крыма. Кудрин Л. Н., Доповіді та повідомлення. Львівськ. ун-т, 1957, вип. 7, ч. 3, 178—179

Исследовались воды нижнемелового возраста, вскрытые скважиной к С.-В. от Евпатории. Водоносный горизонт в интервале 1290—1377 *м* дал самоизливающуюся воду с дебитом 2,2 *л/сек*; т-ра на забое 72°, у устья 52°. Хим состав (*г/л*): $Na^+ + K^+$ 12, 968; Ca^{2+} 1,348; Mg^+ 0,237; Fe^{2+} и Fe^{3+} 0,029; Cl^- 22,755; SO_4^{2-} 0,093; HCO_3^- 0,476; Br 0,097; HBO_2 0,018; pH 7,0. Отмечено выделение метана. Спектральный анализ обнаружил Sr, Ba, Bi и (тысячные доли %) Al, Si, Ti, Fe, Mn. Вода слабо радиоактивна. Тип хлоридно-кальциево-натриевый. Л. Флерова

28326. О составе вод и спонтанных газов некоторых термальных источников Гаити. Бланке, Моретт (Sur la composition des eaux et des gaz spontanés de quelques sources thermominérales de Haïti. Blanquet Lucienne, Morette André), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 18, 1556—1559 (франц.)

Исследованы воды трех источников, расположенных внутри страны, вытекающих из четвертичных отложений (I), из базальтов (II) и андезитов и диоритов (III), а также воды (IV) источника, расположенного на берегу моря. Типы вод: I — бикарбонатно-хлоридный, II и III — хлоридно-бикарбонатный; плотный остаток (в *мг/л*): I — 417, II — 497, III — 1040. Вода IV — сильно минерализованная хлоридно-сульфатно-натровая, с плотным остатком 12414 *мг/л*, бескислородная. Состав растворенных газов (в *мг/л*): H_2S 93, CO_2 95, CH_4 0,36, N_2 и невалентные газы ~ 9,2. Анализ приведенных данных по сопоставлению с составом морской воды позволяет предположить о происхождении воды источника из морской воды, которая при просачивании в подземных слоях подвергалась ферментативному восстановлению, а также разбавлению инфильтрующейся метеоритной водой. Т. Попова

28327. Гидрохимическое исследование тбилисских термальных вод. Мзареулишвили М. В. Сообщ. АН ГрузССР, 1957, 18, № 3, 299—305 (груз.)

Тбилисское месторождение термальных вод расположено в бассейне р. Куры, на ее обоих берегах. По хим. составу термальные воды разделяются на 3 основные группы: хлоридно-гидрокарбонатно-натриевые, хлоридно-сульфатно-натриево-кальциевые и хлоридно-натриево-кальциевые с общей минерализацией от 0,24 до 4,7 *г/л*. Все воды содержат H_2S, HS^-, $S_2O_3^{2-}$ и SO_3^{2-}. Производилось исследование водных вытяжек из кернов по разрезу вулканогенной толщи среднего эоцена и нижнего эоцена-палеоцена (19 образцов). Автор считает, что в районе Тбилиси можно выделить 3 основные гидрогеохим. зоны; верхняя зона с гидрокарбонатно-кальциевой или сульфатно-кальциевой водами; средняя зона с метаморфизированной гидрокарбонатно-натриевой или сульфатно-натриевой водами; нижняя зона морского типа с хлоридно-натриевой водой. Состав термальных вод является результатом смешения вод различных зон и обусловлен геодинамич. обстановкой, определенным морфоструктурным строением района. Хим. анализы представлены лишь ф-лами Курлова. В. Красинцева

28328. История аналитических исследований минеральных источников Японии. Хаттори (Hattori Yasuzo), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 8, 524—530 (японск.)

28329. Углекислые натриево-гидрокарбонатные минеральные источники долин Слэник, Сэлэрия и Чунджет [Румыния]. Петреску (Manifestările hidrominerale carbogazoase bicarbonatate alcaline din Văile Slănicul Moldovei, Sălăriei şi Ciungetului. Petrescu P.), Anuarul Com. geol., 1956, 29, 197—239 (рум.)

Приведены подробные описания геологич. условий выходов источников (геологич. карта района и разрезы), данные по режиму источников и подробных хим. анализов. Минерализация колеблется от 0,2 до 27 *г/л*, дебит от 430 до 14 600 *л*/сутки, т-ра 8—10,5°. Содержание отдельных компонентов следующее (в *мг/л*) свободный CO_2 880—2500; Cl 2—9560; HCO_3 7394—6,1; SO_4 264—4; Ca 142—4,0; Mg 71—1,0; Br 5 — следы; J_6 — следы; HBO_2 373—4,0; незначительные кол-ва Fe, Sr, Al и Mn. Обсуждается связь хим. состава с геологич. условиями и режимом. Б. Маноле

28330. Кислые воды Кисляка в Боснии. Геохимическое изучение. Михолич (The acidulated water of Kiseljak in Bosnia. A geochemical study. Miholić S.), Croat. chem. acta, 1956, 28, № 2, 113—118 (англ.; рез. сербо-хорв.)

Минеральные воды содержат Sn (*мг/л*) в Илидже — 0,0217, в Кисляке — 0,04355. Воды обладают наибольшей радиактивностью в карбонатно-железистых отложениях палеозоя, в то время как в отложениях триаса и олигоцена она очень низка. В Фойнице в известковых отложениях найдены образцы вторичного обогащения U, где он осажден с Fe из воды и в связи с этим пропорционально повышается радиоактивность вод в туфах от 10,26 до 48,96 ед. махе. Воды обогащены ювенильной и метаморфич. CO_2. Хим. состав вод (в *мг/кг*): Na 502,4, K 27,55, Si 0,519, Ca 815,8, Mg 172,2 Sr 1 475, Ba 0,0297, Mn 0,0488, Zn 0,0189, Pb 0,0050, Sn 0,0436, Cu 0,034, Ni 0.0216, Co 0,0143, Cl 153.4. SO_4 1051, HCO_3 3203, SiO_2 — 13,76, Al_2O_3 1,20, Fe_2O_3 6,58. Минерализация 4285. Ч. Кроль

28331. Ресурсы подземных вод Эйнсуэрт на территории округов Черри и Браун, штат Небраска. Кронин, Ньюпорт, Кригер (Ground-water resources of the Ainsworth unit Cherry and Brown counties, Nebraska. Cronin James G., Newport Thomas G., Krieger Robert A. Chemical quality

of ground water. Geol. Surv. Water — Supply Paper, 1956, № 1371, V. 120 pp., ill maps) (англ.)

28332. **Геология и особенности подземных вод долины реки Смит, округа Дель-Норт, Калифорния. Бак** (Geology and ground-water features of the Smith River plain Del Norte County California. Back William. Geol. Surv. Water-Supply Paper, 1957, № 1254, iv, 76 pp., ill., maps) (англ.)

28333. **Зависимость между содержанием радона и радия В в некоторых радиоактивных минеральных источниках.** Умэмото (Relation between the contents of radon and radium B in several radioactive mineral springs. Umemoto Shunji), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 4, 421—427 (англ.)

Исследовались 3 группы горячих источников в префектуре Тоттори, расположенных: 1) среди песчаных холмов вдоль берега моря, 2) по долине р. Мизаса, 3) вдоль горного потока, впадающего в р. Огамо. Один раз в месяц в течение года измерялась т-ра воды, скорость течения, содержание (в *мл/л*) Cl, SO_4, соответствующие Rn, RaB. В 1 группе т-ра воды 69,6—70,0°, скорость течения 16,24—22,17 *л/мин*, Cl^- 281,6—297, SO_4^{2-} 392,1—465,1, RaB/Rn 0,128—0,376. Во 2 группе: т-ра 39,2—69,8°, скорость течения 0,696—11,59, Cl^- 182,1—661,8, RaB/Rn 0,123—1,503. В 3 группе: т-ра 45,7—47,0°, скорость течения 10,61—11,91, Cl^- 101,5—110,5, SO_4^{2-} 80,5—95,6, RaB/Rn 0,308—0,600. По корреляции между скоростью течения и отношением RaB/Rn выделяются 3 типа источников: *а*) корреляция отрицательная, *б*) положительная, *в*) корреляции не наблюдается. В типе *а* Rn в пункте питания источника свободен от продуктов его распада, а все другие радиоактивные виды в минер. воде происходят от него и сходны между собой по хим. поведению. Происхождение типа *б* в настоящее время объяснить затруднительно. Для типа *в*, охватывающего наибольшее кол-во источников, можно предположить, что путь питания и хим. поведение вод, уже после поступления Rn, слишком сложны и нарушаются вторичными явлениями вблизи поверхности. Л. Листова

28334. **Колебания в составе воды талгинских источников.** Соколов П. Т., Сб. научн. тр. Дагест. мед. ин-т, 1956, 6, 332—334

Приводятся результаты систематич. исследований состава H_2S — талгинских вод (источники № 1 и № 2) и в небольшой степени источника Кафтар-Кутана. За период 1938—1956 гг. наблюдаются значительные периодич. колебания в минерализации и особенно в конц-ии $H_2S + HS^-$ в водах. С начала наблюдений отмечался постепенный рост минерализации и $H_2S + HS^-$, достигший максим. в 1943—1944 гг. (в источнике № 1 до 620—640 *мг/л* $H_2S + HS^-$). После этого начался период снижения конц-ии, и в 1950 г. отмечены наименьшие конц-ии (в источнике № 1 368—398 *мг/л* $H_2S + HS^-$). С 1951 г. вновь наблюдается подъем конц-ии, достигший в 1956 г. 600 *мг/л* для $H_2S + HS^-$. В. Красинцева

28335. **Углекислые мышьяковистые Синегорские воды на Южном Сахалине.** Аверьев В. В., Бюл. Моск. о-ва испыт. природы. Сер. геол., 1957, 32, № 3, 143—149

Приводится геологич. и гидрогеологич. характеристика месторождения и состав воды (скважина № 9) в *мг/экв*: NH_4 3,08, K 3,9, Na 285,90, Mg 17,10, Ca 13,00, Sr 0,20, Ba 0,01, Fe 0,05, F 0,05, Cl 174,61, Br 0,39, J 0,10, SO_4 0,75, HCO_3 146,60, H_2PO_4 0,01, HPO_4 0,02; (в *г/л*) CO_2 3,00, H_2SiO_3 0,036, H_3AsO_3 0,102, HBO_2 2,291, сухой остаток 20,07; pH 6,1; Eh + 97 *мв*. Дебит восьми скважин ~ 11 000 *л* за 1 сутки. На основании материалов разведки автор считает, что обогащение вод бором происходит в ходе циркуляции ее в толще осадочных пород. Происхождение As в углекислых водах обусловлено теми же процессами, что и происхождение самой CO_2, а именно молодым термометаморфизмом горных пород на больших глубинах. Реальгар-аурипигментовое оруденение, развитое на Синегорском месторождении, автор рассматривает как результат смешения углекислых мышьяковистых вод в очаге разгрузки с р-рами, содержащими H_2S. При этом происходит выпадение геля As_2S_3. В. Красинцева

28336. **Хлоридно-натрий-кальциевые воды в четвертичных отложениях Черного моря. Шишкина О. В.**, Докл. АН СССР, 1957, 116, № 2, 259—262

Исследованы иловые воды, отжатые под давлением до 400 *кг/см²* из донных отложений. Колонки длиной свыше 10 *м* были отобраны на различных глубинах Черного моря. В ряде колонок с глубиной наблюдалось превращение вод морского типа (хлоридно-натрий-магниевых) в воды хлоридно-натрий-кальциевые. Одновременно происходит падение конц-ии Cl^- (от 11,65 до 0,79%) и общей минерализации (от 21,2 до 14,5 *г/кг*). Прослежено изменение геохим. коэф.: $Na^+ : Cl^-$ понижается от 0,555 в слое 20—30 *см* до 0,468 в слое 650—600 *см*. Для других коэф. изменения в тех же слоях: $K^+ : Cl^-$ от 0,023 до 0,004; $Mg^{2+} : Cl^-$ от 0,0598 до 0,0312; $NH_4^+ : Cl^-$ от 0,0008 до 0,0104; $Ca^{2+} : Cl^-$ от 0,0296 до 0,1039. Изменения конц-ии Ca^{2+} и Na^+, видимо, связаны с процессом обмена между твердой и жидкой фазами. Исследование дает новые данные для решения проблемы образования пластовых вод. Т. Попова

28337. **О присутствии в органических илах Балтийского моря гексагонального сульфида марганца. Барон, Дебизе** (Sur la présence dans des vases organiques de la mer Baltique du sulfure manganeux β hexagonal. Baron Guy, Debyser Jacques), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 14, 1148—1150 (франц.)

В органич. илах района Ландсортской впадины найдены на глубине 420—455 *м* прослои розового цвета, мощностью 0,5—2,0 *мм*. Основные минералы: кварц, полевые шпаты, иллит, каолинит. Содержание C органич. 2,35—3,4%, S ~ 27,3%. Спектрально обнаружен Mn, который, по данным рентгеноструктурного анализа, представлен гексагональной β-формой MnS (типа ZnO). Авторы считают этот минерал аутигенного происхождения. М. Яншина

28338. **Состав глинистых минералов современных осадков глубин Сигзби. Меррей, Гаррисон** (Clay mineral composition of recent sediments from Sigsbee deep. Murray Haydn H., Harrison Jack L.), J. Sediment. Petrol., 1956, 26, № 4, 363—368 (англ.)

Исследован минералогич. состав 6 колонок осадков, взятых в глубоководном районе западной части Мексиканского залива. 2 колонки взяты на подводной возвышенности, поднимащейся на 366 *м* от дна, 2 — у подножья возвышенности, 2 — на аббисальной равнине. В состав осадков входят в различных соотношениях минералы: кварц, кальцит, монтмориллонит, иллит, хлорит и в меньшем кол-ве каолинит. Разницы в составе глинистых минералов осадков подводной возвышенности и аббисальной равнины отмечено не было. В противоположность прежним исследованиям установлено преобладание в осадках монтмориллонита, объясняющееся большим выносом его реками и переносом в составе суспензий на большие глубины. Отмечается влияние процесса диагенеза на преобразование кристаллич. структуры иллита и хлорита — преобладающих минералов на глубинах нескольких *см* от дна. О. Шишкина

28339. **Органическое вещество в колонках донных отложений северо-западной части Тихого океана (к востоку от Камчатки). Романкевич Е. А.**, Докл. АН СССР, 1957, 117, № 3, 447—450

Для выяснения колич. распределения С органич. гуминовых, битуминозных в-в и растительных пигментов в толще океанич. осадков произведены анализы по 29 колонкам донных отложений. Во всех колонках на горизонте 0,4—2,5 *м* выделяется слой с повышенным содержанием органич. в-ва мощностью 0,5—1,7 *м*; в большинстве колонок на глубине 0,5—4,5 *м* имеется слой, в котором содержание битумов в 4—16, а гуминовых в-в в 2—8 раз больше, чем в вышележащих. В составе битумов вниз по колонке увеличивается содержание масел и смол и падает содержание асфальтенов. Слой с повышенным содержанием гуминовых в-в, пигментов и асфальтенов одновозрастный и может служить маркирующим горизонтом при стратиграфич. расчленении осадков. Т. Попова

28340. **Применение микрометода Кьельдаля для определения органического азота в подземных водах.** **Дудова М. Я.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та гидрогеол. и инж. геол., 1957, сб. 15, 145—148

Введено изменение в метод Кьельдаля для определения органич. N, связанное с непосредственным определением отогнаного NH_3. После сжигания анализируемого в-ва, содержащего 55—374 γ N со смесью (1 : 3) $H_2SO_4 + CuSO_4$ и 1 *мл* конц. H_2SO_4, NH_3 отгонялся в течение 20—26 мин. с водяным паром в присутствии щелочи. NH_3 поглощался в конич. колбе 5 *мл* 0,01 н. р-ра $KH(JO_3)_2$ с образованием NH_4JO_3. Избыток $KH(JO_3)_2$ определяется йодометрически. Данные по определению органич. N в гликоколе дают воспроизводимость ±2% при средней ошибке ±2,5%. Из проб воды, содержащих солевой NH_3, он предварительно удаляется отгонкой в присутствии боратного буфера с pH 7,4. В этом случае средняя ошибка составлена ±8%, средняя воспроизводимость ±7%. Изучено влияние H_2S, NO_3^-, NO_2^-, Cl^- на определение органич. N. Содержание в пробе до 5 *мг* H_2S и до 500 *мг* Cl^- не отражается на результатах. Нитраты и нитриты понижают результат анализа, величина ошибки при этом зависит от соотношения между органич. N и N нитратов и нитритов. Л. Матвеева

28341. **Применение азотно-кислого метода В. Г. Дацко для определения органического углерода в подземных водах.** **Бродовская А. А., Дудова М. Я.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та гидрогеол. и инж. геол., 1957, сб. 15, 142—144

Усовершенствован метод Дацко (Докл. АН СССР, 1950, 73, № 2) для определения органич. С: 1) уменьшена скорость пропускания воздуха при сжигании от 2100 до 700—800 *мл/час*; 2) йод-крахмальный поглотитель для окислов азота заменен на 0,02 н. р-р $KMnO_4$ в конц. H_2SO_4; 3) на основе малого содержания С (до 35 γ в пробе) уменьшена конц-ия поглощающего CO_2 р-ра $Ba(OH)_2$ до 0,05 н. и применяемой для титрования HCl до 0,02 н. Более полного сжигания достигают введением в пробу 0,3 *г* морских солей. Метод проведен на образцах сахарозы, маннита, гликоколя, аланина и фенилаланина, % ошибки от взятого кол-ва для них колеблется в пределах 14—40. Кроме того, проанализированы 84 пробы подземной воды Грозненского района, воспроизводимость результатов ±6%. Л. Матвеева

28342. **Некоторые проблемы потока грунтовых вод.** **Уэрнер** (Some problems in non-artesian groundwater flow. Werner P. Wilh), Trans. Amer. Geophys. Union, 1957, 38, № 4, 511—518 (англ.)

28343. **Происхождение вечной мерзлоты на горе Развалка Пятигорья и генезис источников массивов трещиноватых пород.** **Козлов А. Л.**, Бюл. Моск. о-ва испыт. природы. Отд. геол., 1957, 32, № 2, 127—132

Описывается участок вечной мерзлоты на горе Развалка, расположенный в 3 *км* от Железноводска. Автор критически рассматривает существующие теории происхождения вечной мерзлоты на Развалке и высказывает следующую гипотезу. В результате интенсивной циркуляции воздуха в системе очень крупных трещин в восточной части лакколита вся толщина трещиноватых пород за зиму сильно охлаждается. Летом начинается обратное течение холодного воздуха вниз по трещинам к подножию горы. При циркуляции теплого летнего воздуха в системе трещин и соответствующего охлаждения пара воды из воздуха конденсируются и образуют холодный пресный источник. Автор предполагает, что во многих карстовых областях и одиночных трещиноватых горных массивах могут иметь место интенсивная сезонная циркуляция воздуха и в связи с этим термич. аномалии и конденсационные источники. В. Красинцева

28344. **Содержание лития в австрийских солевых маточных растворах.** **Гамсиегер, Орниг, Шварц-Бергкампф** (Der Lithiumgehalt österreichischer Salzmutterlaugen. Gamsjäger H., Ornig H., Schwarz-Bergkampf E.), Mikrochim. acta, 1957, № 3-4, 607—612 (нем.; рез. англ., франц.)

Описана методика определения Li с помощью пламенной фотометрии после удаления из р-ра NaCl. Содержание Li в 8 образцах из 6 солеварен страны колеблется от 0,007 до 0,49 *г/л*. Р. Хмельницкий

23345. **Корреляционное значение йода, брома, бора и аммония в водах продуктивных горизонтов палеогена Западной Кубани.** **Кудрявцева Е. С.**, Геол. нефти, 1957, № 12, 36—39

На основании 110 хим. анализов вод установлено содержание (в *мг/л*): J 6—120, Br 30—165, B 30—86, NH_4 7—50. Содержание галоидов повышается параллельно увеличению минерализации вод и тем самым может служить корреляционным признаком для расчленения изученных водоносных горизонтов между собой, так как общая минерализация планомерно увеличивается от крыльев складок к сводовым частям. Содержание NH_4 менее отчетливо следует этой закономерности. М. Япшина

28346 К. **Физика и химия Земли. Том 2.** Ред. **Аренс, Пресс, Ранкама, Ранкорн** (Physics and chemistry of the earth. Vol. 2. Eds. Ahrens L. H., Press Frank, Rankama Kalervo, Runcorn S. K., London — New York — Paris, Pergamon Press, 1957, 259 pp., ill.) (англ.)

Том I см. РЖХим, 1957, 57370.

28347 К. **Минералогия и кристаллография.** Изд. 2-е. **Андреатта** (Mineralogia e cristallografia. 2 ed. Andreatta Ciro. Bologna, Ed. Libr. univ. L. Tinarelli, 1957, XII, 880 p., 9000 L.) (итал.)

28348 К. **Основы минералогии и кристаллографии.** **Пикон, Флао** (Eléments de minéralogie et de cristallographie. Picon Marius, Flahaut Jean. Paris, Soc. éd. enseign. supérieur, 1957, 295 p., ill., 2 000 fr.) (франц.)

28349 К. **Химия доломита.** **Гедра, Гедра** (La chimie de la dolomie. Guédras Marcel, Guédras André. Paris, Eyrolles, Gauthier — Villars, 1956 91 p., ill., 930. fr.) (франц.)

См. также: Физ. и хим. методы анализа минералов 27718, 27730, 27769, 27771, 27776, 29525. Структура, состав и св-ва минералов 28508, 28512, 27676, 27695, 27696, 27772. Состав и св-ва руд, почв, пород, природных вод, углей и нефти 28375, 28390, 28396, 28411, 28413, 28415, 28420, 28428, 28432, 28435, 28439, 28441, 28447, 28454, 28474, 28480, 27821, 29213, 29215—29217, 30131, 30203, 30204, 30208, 30209. Новые элементы 28163. Микроэлементы и минералы в живых организмах 10849Бх, 10857Бх. Синтез минералов 27676, 28220, 29577

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. И. Бусев*

28350. **Развитие аналитической химии в СССР. Бабко А. К.**, Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 10, 1153—1161

28351. **[Химические методы анализа в СССР]. Вольфкович С. И., Клячко Ю. А., Козловский М. Т., Дымов А. М., Лурье Ю. Ю., Монастырский Д. Н., Морачевский Ю. В., Ребиндер П. А., Шманенков И. В.**, Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 10, 1171—1172; 1173; 1174—1175; 1175; 1181—1182; 1182—1183; 1183—1184; 1184—1185; 1186

28352. **Современные тенденции в области аналитической химии. Ясумори** (Yasumori Zenichi), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, **6**, № 9, 604—608 (японск.)

28353. **Принципы и области применения оксидиметрии. Нильссон** (Oximetri princip och användingsområden. Nilsson Nils Johan), Svenska läkartidn., 1957, 54, № 41, 3045—3054 (шведск.)

28354. **Применение обменных реакций осаждения в аналитической химии. I. Баньян, Эрдеи** (Csapadékcseréléses reakciók alkalmazása az analitikai kémiában, I. Bányai Eva, Erdey László), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1956, **7**, № 2, 165—174 (венг.)

См. РЖХим, 1956, 78375.

28355. **Фотометрическое определение с помощью индикаторов конечной точки титрования при комплексометрических титрованиях. Муся, Мунэмори, Огава** (Photometric determinations of indicator end points in complexometric titrations. Musha Soichrio, Munemori Makoto, Ogawa Kin'ya), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 6, 675—676 (англ.)

На примере титрования Mg р-ром этилендиаминтетрауксусной к-ты (I) разработан графич. метод определения точки эквивалентности при фотометрич. титровании металлов р-ром I с индикатором (ЕВТ). Если A_{s_I} — светопоглощение анализируемого р-ра без индикатора, $A_{s_{MI}}$ — светопоглощение комплекса металла с индикатором и A_s — светопоглощение р-ра в процессе титрования, то график в координатах $(A_{s_I} - A_s)/(A_s - A_{s_{MI}})$ — объем добавленного р-ра I представляет собой прямую линию, пересекающую ось объемов в точке эквивалентности. Ошибка определения $< 1,5\%$. Н. Чудинова

28356. **Исследование двузамещенных дитиокарбаминатов. Сообщение VI. Реакции вытеснения между внутрикомплексными дитиокарбаминатами металлов в органической фазе и ионами металлов в водной фазе. Боде, Туше** (Untersuchungen über disubstituierte Dithiocarbaminate. VI. Mitt. Verdrängungsreaktionen zwischen innerkomplexen Metall-Diäthyldithiocarbaminaten in organischer Phase und Metallionen in Wäßriger Phase. Bode Helmut, Tusche Klaus-Joachim), Z. analyt. Chem., 1957, 157, № 6, 414—427 (нем.)

Количественно изучены р-ции вытеснения ионов металлов из растворенных в CCl_4 внутрикомплексных диэтилдитиокарбаминатов Hg^{2+}, Pd^{2+}, Ag^+, Cu^{2+}, Tl^{3+}, Ni^{2+}, Bi^{3+}, Pb^{2+}, Co^{3+}, Cd^{2+}, Tl^+, Zn^{2+} водн. р-рами солей тех же металлов (за исключением Co, применявшегося в виде Co^{2+}) при pH 11, и диэтилкарбаминатов In^{3+}, Sb^{3+}, Fe^{3+}, Te^{4+}, Mn^{3+} водн. р-рами солей всех указанных металлов при pH 8,5. В большинстве случаев наблюдается или отсутствие вытеснения, или полное вытеснение одного иона другими; в ряде случаев наблюдено частичное обратимое вытеснение, степень которого зависит от конц-ий. В некоторых случаях (Hg—Pd, Pd—Ag, Cu—Ni, Ni—Tl^{3+}, Ni—Bi, In—Sb, в р-циях Hg, Pd, Ag, Cu, Ni, Tl^{3+}, Bi и Pb с Co^{3+}) процессы взаимного вытеснения не проходили в определимой степени в течение применявшегося времени встряхивания (5 мин.), вероятно из-за медленности р-ций. В некоторых случаях (вытеснение Mn действием Bi, Zn действием Cd и др.) частичное вытеснение также вызвано медленностью р-ций. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 57269. И. Рысс

28357. **Коллоквиум по электрохимическим методам анализа. Шарло** (Le colloque sur les méthodes électrochimiques d'analyse. Charlot G.), Chim. analyt., 1957, **39**, № 12, 461—462 (франц.)

28358. **Потенциометрическое титрование солей в дифференцирующих растворителях. I. Аргентометрическое титрование смесей солей с одним анионом. Измайлов Н. А., Вайль Е. И.**, Укр. хим. ж., 1957, **23**, № 5, 662—668

При применении дифференцирующих р-рителей: ацетона (I) и ацетонитрила, возможно раздельное потенциометрич. титрование смесей солей и к-т с общим анионом: HBr — бромид Li, Na, NH_4^+; $(CH_3)_4NBr$—HBr; $(CH_3)_4NBr$ — бромид Na, K, NH_4^+; $(CH_3)_4NBr$—CH_3NH_3Br—NaBr; $(CH_3)_4NBr$—CH_3NH_3Br; $(C_2H_5)_4NBr$—$C_2H_5NH_3Br$; HJ — йодид K, Na, NH_4^+; HJ — $(CH_3)_4NJ$; $(CH_3)_4NJ$ — йодид K, Na, NH_4^+; Na_2S—H_2S аргентометрич. методом. В смесях I-H_2O ($<90\%$ I) и в 96%-ном спирте в указанных системах появляется один общий скачок. Раздельное титрование хлоридов в I и ацетонитриле также не удается. Н. Чудинова

28359. **Измерение и регулирование pH. Эванс** (PH measurement and control. Evans R. S.), Electr. J., 1957, 159, № 22, 1558—1560; № 23, 1638—1643 (англ.)

Популярный обзор. А. Бусев

28360. **Кислотно-основной индикатор в цветах ракта-карави** (*Nerium odorum* Soland). **Саньял, Дас** (An acid base indicator principle in the flowers of Rakta-karavi. (*Nerium odorum* Soland). Sanyal P. K., Das H. K.), J. and Proc. Instn Chemists (India), 1956, **28**, № 2, 153—156 (англ.)

Для получения настойки из цветов ракта-карави 100 *г* цветов сушат при 60°, измельчают в порошок и 2 часа мацерируют в 95%-ном спирте. Влажный порошок перколируют 90%-ным спиртом 10 час. Спирт. экстракт (95%-ный спирт) сухих цветов имеет розовую окраску, pH экстракта 5,1. Прибавление небольшого кол-ва щелочи изменяет окраску р-ра на зеленую, прибавление к-ты восстанавливает розовую окраску. Если несколько капель спирт. экстракта прибавить к 10 *мл* 0,1 н. щел. р-ра появляется не зеленое, а желтое окрашивание р-ра. При прибавлении к-ты желтая окраска исчезает, р-р становится бесцветным, и розовая окраска не появляется. В-во с свойствами индикатора (I) очищают хроматографированием. Для оценки I к небольшому кол-ву его р-ра прибавляют из бюретки по каплям 0,1 н. р-р едкой щелочи, при этом красная окраска резко изменяется на зеленую от одной капли. Прибавляют еще немного щелочи и обратно оттитровывают 0,1 н. HCl до резкого изменения окраски на красную. Опыты проводили с р-рами: Na_2CO_3, HCl, NH_4OH, KOH, CH_3COOH. I меняло окраску при pH между 5,4 и 5,7. Установлено, что I дает хорошие результаты с умеренно сильными к-тами. Л. Михельсон

28361. О буферных свойствах растворов сульфата никеля и гидратообразование в них. Журин А. И., Шойхет М. Г., Тр. Ленингр. политехн. ин-та, 1957, № 188, 173—180

Для определения pH начала гидратообразования р-ров $NiSO_4$ (I) к порциям по 50 *мл* 1—1,5 н. р-ра I прибавляли по 20 *мл* смеси 0,2 н. р-ра NaOH и воды (в каждом случае с различным их соотношением) и оставляли на 1 сутки. Затем помещали в прямоугольную кювету емк. 100 *мл*, освещали сбоку и определяли интенсивность рассеянного света с помощью фотометра Пульфриха, применяя в качестве р-ра сравнения такой же р-р I, в который вместо 20 *мл* смеси 0,2 н. р-ра NaOH и воды прибавляли 20 *мл* воды. pH измеряли с помощью стеклянного электрода. Полученные результаты показывают, что р-ры I при pH < 4 не содержат твердой фазы (ТФ). Выпадение ТФ из р-ров I, содержащих H_3BO_3 (II) и $(NH_4)_2SO_4$ (III), происходит в две стадии. При pH 4—5,5 выпадает ТФ (подтверждаемая оптич. измерениями), которая по своему составу отличается от простых основных солей Ni. Высказано предположение, что в присутствии II ТФ представляет собой $Ni(H_2BO_3)_2$, а в случае III — $(NH_4)Ni(OH)_2SO_4$. Во 2-й стадии в присутствии II при pH 6,8—7,0 и в присутствии III при pH 7,2—7,5 выпадает ТФ (являющаяся основной солью Ni), видимая невооруженным глазом. В случае р-ров I, содержащих CH_3COOH (IV), имеется только одна стадия выпадения ТФ, состоящей из частиц колл. размеров и более крупных частиц, видимых невооруженным глазом. При титровании р-ров I, не содержащих буферных добавок, 1-я и 2-я фазы почти сливаются. Высказаны соображения о механизме буферного действия II, III и IV. А. Немодрук

28362. Применение ионообменных смол в аналитической химии. Исибаси, Мории (Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 7, 467—471 (японск.)

Обзор. А. Бусев

28363. Масс-спектрометр в химической промышленности. Росс (The mass spectrometer in the chemical industry. Ross G. N.), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 11, 614—619 (англ.)

Изложены основные принципы устройства масс-спектрометров (МС) и методы работы с ними. Приведены примеры анализов сложных газовых смесей, выполненных с помощью МС. Приведено сопоставление масс-спектрального метода с методами газовой хроматографии, низкотемпературной дистилляции, ИК- и УФ-спектрометрии на примере анализа газа, содержащего парафиновые и олефиновые углеводороды с числом С от 1 до 5, N_2, H_2, O_2, CO_2 и CO. Показано, что для выполнения определения масс-спектральным методом требуется наименьшее кол-во пробы (~ 1 *мл*) и что достигаемая точность 0,3—1,0% в зависимости от компонента является максимальной из всех сравниваемых методов. Масс-спектральный метод также значительно превосходит все остальные по скорости (30—40 анализов за 8 час.), за исключением метода газовой хроматографии, обладающего такой же скоростью. Приведены примеры применения МС для анализа жидких и твердых в-в. Высказаны соображения о целесообразности применения МС в ряде отраслей хим. пром-сти. А. Немодрук

28364. Инфракрасная спектроскопия. Саломон (Infraroodspectroscopie. Salomon G.), Chem. weerbl., 1957, 53, № 44, 581—590 (гол.; рез. англ.)

Кратко изложена техника получения инфракрасных спектров. Подробнее охарактеризованы кривые поглощения, соответствующие отдельным структурным составляющим сложных молекул органич. в-в. Г. Кибисов

28365. Поправки в фотометрии на отражение, поглощение и рассеяние; коэффициент экстинкции газообразного хлора при 4358 A. Дигнам, Ле Рой (Correction for reflection, absorption, and scattering in photometric experiments; the extinction coefficient of gaseous chlorine at 4358A. Dignam M. J., Le Roy D. J.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 4, 964—965 (англ.)

Описывается способ учета поправок в фотометрии на отражение, поглощение и рассеяние света окошками кюветы. Предлагается метод расчета истинного коэф. экстинкции K по зависимости K_aL от α_a^2, где K_a — кажущийся коэф. экстинкции (*см/моль*), L — длина кюветы (*см*) и α_a — отношение сигналов после и до поглощения. На примере линии хлора 4358 A показано, что эта зависимость выражается прямой линией, экстраполяция которой в точке $\alpha_a = 0$ дает величину KL. Для линии 4358 A $K = 1{,}51 \cdot 10^3 \pm 0{,}5\%$ (*см²/моль*). Эта величина меньше полученных другими авторами без учета предложенных поправок. В. Юнгма

28366. Общие принципы метода пламенной фотометрии и его применение. Лю Го-цзюнь, Хуасюэ тунбао, 1957, № 11, 31—36 (кит.)

28367. Очистка хлорида серебра, применяемого в спектрохимии. Бейкер (Purification of silver chloride for spectrochemical use. Baker Drexel W.), Chemist Analyst, 1957, 46, № 2, 56 (англ.)

Описана очистка AgCl, служащего носителем в методе дистилляции. Навеску 20 *г* х. ч. AgCl растворяют в 400 *мл* водн. NH_4OH, добавляют 10 *мл* 4%-ного р-ра винной к-ты, фильтруют и перемешивают. Через 5 час. выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, конц. HCl, опять водой и сушат 6 час. при 100°. Фильтрат для выделения оставшегося в нем AgCl подкисляют HCl и осажденные кристаллы обрабатывают, как указано. После очистки AgCl содержит (в %): Ca 0,001; Cu 0,001; Fe 0; Mg 0,001, Si 0,001. Т. Гуревич

28368. Радиоактивационный анализ. Библиография. Гиббонс, Лавридж, Миллетт (Radioactivation analysis — a bibliography. Compl. Gibbons D., Loveridge B. A., Millett R. J. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, № I/R 2208, 35 pp.) (англ.)

28369. Активационный анализ посредством ядерной спектроскопии. Като (Activation analysis by nuclear spectroscopy. Kato Ryuhei), Миэ — Кэнрицу дайгаку кэнкю нэмпо (сидзэн кагаку), Annual Rept Prefect. Univ. Mie, 1957, 2, № 2, 74—77 (англ.)

Рассматривается возможность качеств. и колич. определения миним. кол-в элементов в образце путем точного измерения их характеристич. спектра γ- или β-излучения после активации облучением заряженными частицами, γ-квантами или нейтронами различной энергии. Для повышения точности анализа активированные элементы можно разделить химически с помощью неактивных носителей. Обсуждаются методы γ-спектроскопии. Э. Чудинов

28370. Метод исследования твердых образцов в K-захватной спектроскопии. Определение хлора и брома. Симан, Лоренс, Крейг (Solid-sample techniques in *K*-capture spectroscopy. Determination of chlorine and bromine. Seaman William, Lawrence H. C., Craig H. C.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 11, 1631—1632 (англ.)

Рентгеновское излучение, источником которого является Fe^{55}, проходит через образец, расположенный вблизи от источника, и регистрируется Г.— М.-счетчиком. Наблюдаемая интенсивность I сравнивается с интенсивностью II, пропускаемой стандартной алюминиевой пластинкой. Для введения поправки на γ-излучение образец заменяется пластинкой из Pb 14,94 *г/см²*,

пропускающей только γ-лучи. Отношение исправленных интенсивностей I и II позволяет определить содержание в образце сильно поглощающей компоненты. Градуировочные кривые строятся по стандартным образцам. Растворимые образцы исследуются в р-ре. Нерастворимые прессуются в тонкий диск или размалываются и испытываются в виде взвеси в достаточно вязком масле. Кол-во Cl в дихлориндантроне найдено со средней ошибкой 0,31% (диск) и Br в бромобензантроне 0,45% (взвесь). Л. Смирнов

28371. **Применение микроскопии в рентгеновских лучах в химическом анализе.** **Ямагути** (Yamaguchi Shigeto), Оё буцури, J. Appl. Phys., Japan, 1957, 26, № 8, 403—404 (японск.)

28372. **Электронный микроскоп как аналитический инструмент.** Карлс (Electron microscope as an analytical tool. Carls William H.), Petrol. Engr, 1957, 29, № 12, C20—C22 (англ.)

28373. **Интерферометрический газовый анализ.** Небе (Interferometrische Gasanalyse. Nebe Wolfgang), Industriebetrieb, 1957, 5, № 10, Messen-Steuern-Regeln, 124—128 (нем.)

Метод основан на сравнении двух интерференционных картин, получаемых: 1) при наложении двух когерентных лучей, один из которых проходит через камеру с анализируемой (бинарной) смесью газов (I), а другой — через эталонный газ (обычно один из компонентов 1) и 2) в результате интерференции двух когерентных лучей, прошедших одинаковые пути в воздухе. Вследствие различия в коэф. преломления у компонентов I 1-я серия интерференционных полос сдвигается относительно 2-й на определенное расстояние, которое и служит мерой содержания одного газа в другом. Величину сдвига (число полос) h и, следовательно, разность хода $h\lambda$ измеряют с помощью оптич. компенсатора. Приведена схема лабор. интерферометра по Рэлею и дана диаграмма для определения оптимальной длины камеры. Окончательный результат вычисляют по ф-ле: P_2 (%) $= 10^8 \cdot h\lambda F/l(\beta_2 - \beta_1)$, где λ — средняя длина волны света ($546 \cdot 10^{-6}$ *мм*), $h\lambda$ — разность хода, возникающая при прохождении когерентных лучей через I и эталонный газ, l — длина камеры, β_1 и β_2 — последние значащие цифры в численном значении коэф. преломления, n_1 и n_2 компонентов I и $F = 760(1 + 1/273)/P$ — фактор, учитывающий приведение исследуемых газов к нормальным условиям; определяется по номограмме. Для иллюстрации метода рассмотрено определение содержания Ne в He. Помимо бинарных I, возможен анализ и 3-компонентных (и даже многокомпонентных) I при условии предварительного удаления одного (или нескольких) компонента с помощью подходящего поглотителя с тем, чтобы измерению подвергалась каждый раз лишь бинарная I. Метод пригоден и для непрерывного измерения состава I как в лабор., так и в производственных условиях; в последнем случае также с помощью переносной модели газового интерферометра. Область применения метода чрезвычайно обширна. А. Горюнов

28374. **Простой способ автоматического титрования при акваметрии.** **Ковач** (Jednoduchý spôsob automatickej titrácie v akvametrii. Kováč Jozef), Chem. zvesti, 1957, 11, № 7, 432—434 (словацк.; рез. русск., нем.)

Описана аппаратура для автоматич. титрования, основанная на обычном электрометрич. титровании с тем отличием, что вместо гальванометра в цепи титрационного прибора включено чувствительное реле. Контакты этого реле образуют вместе с вспомогательным реле цепь соленоида, электромагнит которого способен сжимать резиновую трубку автоматич. бюретки и мгновенно прекращать приток прибавляемого реактива Фишера в точке эквивалентности. Н. Туркевич

28375. **Упрощение методов химического анализа почв в условиях Латвийской ССР.** **Риньк и с** (Vienkāršotas augsnes analižu metodikas Latvijas PSR apstākļos. Riņķis G.), Latv. PSR Zinātnu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1957, № 9, 73—86 (лат.; рез. русск.)

Для агрохим. характеристики почв Латвийской ССР предлагаются упрощенные методы определения pH, P_2O_5, K_2O, NH_4^+, NO_3^-, α- и β-гуматов, проводимые непосредственно в полевых условиях. Н. Чудинов

28376 К. **Неорганический качественный анализ. Теоретические основы, реакция катионов и анионов.** **Карбони** (Analisi qualitativa inorganica. Fondamenti teorici, reazioni dei cationi, reazioni degli anioni reattivi. Carboni Paolo. Milano, Ed. Görlich, 1956, xiv, 259 p., ill., 2000 L.) (итал.)

28377 К. **Учебник аналитической и препаративной неорганической химии (без количественного анализа). Изд. 2-е расшир.** **Яндер, Вендт** (Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. Mit Ausnahme d. quantitativen Analyse. 2. verb. Aufl. Bearb. Jander Gerhart, Wendt Hildegard. Leipzig, Hirzel, 1957, XI, 348 S., ill., 15.— DM) (нем.)

28378 К. **Основы качественного анализа. (Практикум).** **Голобрадый** (Základy analytickej kvalitativnej chémie. (Praktikum.). Holobradý Konštantín. Bratislava, Slov. vyd. pôdohosp. lit., 1956, 118 s., il., 2.90 Kčs) (чешск.)

28379 К. **Комплексометрические титрования.** **Шварценбах.** Перев. с немец. (Complexometric titrations. Schwarzenbach Gerold. Transl. from the Germ. London, Methuen; New York, Interscience, 1957, XVIII, 132 pp., ill., 21 sh.) (англ.)

28380 К. **Потенциометрия.** **Берчик, Тёлдьешши** (Potenciometria. Berčík Juraj, Tölgyessy Juraj. Bratislava, SVTL, 1957, 328 s., il., 20 Kčs) (словацк.)

28381 К. **Избранные химические методы исследований в производстве стали и железа. Изд. 5-е, расшир. и перераб.** **Ницольди** (Ausgewählte chemische Untersuchungsmethoden für die Stahl- und Eisenindustrie. 5. verm. und verb. Aufl. Niezoldi Otto. Berlin — Göttingen — Heidelberg, Springer, 1957, VIII, 189 S., 15.60 DM) (нем.)

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *Ф. П. Судаков*

28382. **Исследование с солями двухвалентного хрома. Часть I. Установка титра растворов 2-валентного хрома по солям 3-валентного железа и 2-валентной меди с применением визуальных индикаторов.** **Тандон, Мехротра** (Studies in bivalent chromium salts. I. Standardisation of chromous solutions with ferric and cupric salts, using visual indicators. Tandon J. P., Mehrotra R. C.), Z. analyt. Chem., 1957, 158, № 1, 20—24 (англ.)

Установлено, что метиленовый голубой, индигокармин, нейтральный красный, метиловый красный и феносафранин являются хорошими внутренними индикаторами при титровании р-ров $Fe(3+)$ или $Cu(2+)$ р-ром $CrSO_4$. При установке титра р-ров $Cr(2+)$ по $Fe(3+)$ и $Cu(2+)$ получаются практически совпадающие результаты (расхождение ±0,5%). М. Иванютин

28383. Экстракционное разделение элементов с применением легкоплавких органических веществ. Кузнецов В. И., Серякова И. В., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 10, 1176—1180

Изучено экстрагирование ряда элементов легкоплавкими органич. экстрагентами (ЛОЭ) и смесями твердых и жидких органич. в-в. Эфиры к-т, содержащих оксигруппы, экстрагируют $Fe(3+)$ слабее, чем эфиры к-т, не содержащих оксигрупп. При экстрагировании $Fe(3+)$ диметиловым эфиром себациновой к-ты из 10 н. HCl коэф. распределения равен 130, в то время как диметиловый эфир рацемата винной к-ты экстрагирует $Fe(3+)$ из 6—11,5 н. HCl довольно слабо (коэф. распределения $\sim$0,1). $Cu(2+)$, Ag, Be, Mg, Ca, Zn, Cd, $Hg(2+)$, Al, Pb, Bi, $U(6+)$, $Mn(2+)$, $Fe(3+)$, Co, Ni, $Sb(3+)$, $V(5+)$, $As(3+)$, $As(5+)$, $W(6+)$, и $Mo(6+)$ экстрагируются α-нафтиламином (I), обладающим по сравнению с дифениламином и *n*-толуидином рядом преимуществ, из $\sim$0,3 н. HCl после добавления NH_4Cl, NH_4Br, NH_4J или NH_4SCN. Установлено, что избытком I экстрагируются те элементы, которые присутствуют в экстрагируемом р-ре в форме прочных комплексных анионов (CdJ_4^{2-}, $Zn(SCN)_4^{2-}$ и др.), образующих с катионом I соответствующие соли. Хлоридные комплексные анионы экстрагируются в большинстве случаев хуже бромидных, йодидных и роданидных. Для экстрагирования пригодны также легкоплавкие смеси амилацетата с парафином, церезином, стеариновой к-той, бензойной к-той, коричной к-той и нафталином. Приведены примеры экстракционного отделения Cu от Co с помощью I и Fe от Al смесью амилацетата с парафином (2 : 1 или 3 : 1).

А. Немодрук

28384. Отделение тория от редкоземельных элементов ионообменным методом. Иинума, Иванага (Iinuma Hiroshi, Iwanaga Tadakatsu), Гифу дайгаку когакубу кэнкю хококу, Res. Repts Fac. Engng Gifu Prefect. Univ., 1953, № 3, 62—65 (японск.; рез. англ.)

Для отделения Th от редкоземельных элементов (РЗЭ) использован катионит «Диаион К». Почти нейтр. р-р, содержащий Th и РЗЭ в форме нитратов, медленно пропускают через колонку с указанным катионитом (8 *г*). Первыми элюируют РЗЭ 1 н. р-ром HCl, причем для избирательного вымывания 0,1—0,3 *г* РЗЭ достаточно 400—500 *мл* элюента. Затем с помощью 250—300 *мл* 3 н. HCl количественно элюируют Th 0,1 *г*). Значительная продолжительность операции разделения ($\sim$15 час.), однако, требует дальнейшего изучения описанного метода с целью его убыстрения.

Резюме авторов

28385. Отделение протактиния от тория ионообменным методом. Кимура, Йокояма, Сано, Мабути (Kimura Kenjiro, Yokoyama Yuji, Sano Hirotoshi, Mabuchi Hisao), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 10, 637—641 (японск.; рез. англ.)

Описан простой метод отделения Pa от Th с использованием катионита дауэкс-50. Указанный катионит с сорбированным Th^{234} (UX_1) обрабатывают 1—2 н. р-ром HNO_3 или 0,1—0,7%-ным р-ром $H_2C_2O_4$ для вымывания Pa^{234} (UX_2). В этих условиях Th^{234} сорбируется в верхней части колонки и практически не перемещается. По кривым вымывания Pa^{234} рассчитаны приблизительные значения коэф. распределения K_d. На основании изучения зависимости между конц-ией элюента и K_d сделано предположение, что Pa при использовании HNO_3 в качестве элюента проходит в элюат в форме одновалентного катиона PaO_2^+. В случае использования в качестве элюента р-ра $H_2C_2O_4$ происходит изменение валентного состояния Pa при конц-ии $H_2C_2O_4$ $\sim$0,1%, что в свою очередь указывает на изменение структуры комплексного иона. Описанным методом осуществлено успешное отделение Pa^{234} (UZ) — ядерного изомера Pa^{234} (UX_2), от Th^{234} (UX_1).

Резюме авторов

28386. Синтез производных дитизона и их применение в аналитической химии. II. *o,o'*-диметилдитизон и его применение для определения ртути и меди. Такэи (Takei Shinsuke), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 10, 630—637 (японск.; рез. англ.)

Спектрофотометрически изучен *o,o'*-диметилдитизон (I), приготовленный введением CH_3-групп в орто-положении по отношению к C_6H_5-группам. Максимум светопоглощения λ(макс.) р-ра I в CCl_4, как и λ(макс.) *n,n'*-диметилдитизона, находится при более длинной волне, чем λ(макс.) дитизона, тогда как λ(макс.) комплексов металлов с I находятся при более коротких длинах волн, чем соответствующие λ(макс.) комплексов металлов с дитизоном и *n,n'*-диметилдитизоном. Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} и Bi^{3+} не реагируют с I в цитратном буферном р-ре до pH$\sim$6,3 и ацетатном буферном р-ре до pH$\sim$ 5, тогда как Cu^{2+} реагирует с I количественно при pH 2,0—4,5 и образующийся комплекс частично превращается в енольную форму при pH $>$4,5. Hg^{2+} и Ag^{2+} также количественно взаимодействуют с I при pH $>$1. Cu^{2+} и Ag^+ могут быть полностью маскированы с помощью комплексона III и KSCN соответственно. На основании полученных результатов сделан вывод, что I является более чувствительным реактивом на Hg^{2+} и Cu^{2+}, чем дитизон. Описаны условия колич. определения Hg^{2+} и Cu^{2+} с помощью I. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 48246.

Резюме автора

28387. Комплексометрическое определение ионов цинка, кадмия и свинца в присутствии вариаминового голубого в качестве окислительно-восстановительного индикатора. Эрдеи, Полош (Chelatometrische Bestimmung von Zink-, Cadmium- und Bleiionen in Anwesenheit von Variaminblau als Redoxindikator. Erdey L., Pólos L.), Analyt. chim. acta, 1951, 17, № 5, 458—462 (нем.; рез. англ., франц.)

Установлено, что вариаминовый голубой (I) пригоден в качестве индикатора при прямом комплексометрич. титровании Zn^{2+}, Cd^{2+} и Pb^{2+}. К анализируемому р-ру, содержащему один из перечисленных ионов, прибавляют 50 *мл* ацетатного буферного р-ра (19,2 *г* CH_3COONa и 29,5 *мл* 0,2 *М* CH_3COOH разбавляют водой до 1 *л*), 0,5 *мл* 1%-ного водн. р-ра хлорида I, 1—2 капли смеси (1 : 4) 0,1 *М* $K_3[Fe(CN)_6]$ и 0,1 *М* $K_4[Fe(CN)_6]$, нагревают до 50—60° (для устранения замедленного индикаторного перехода I) и титруют 0,05 *М* р-ром комплексона III до исчезновения голубой окраски I. При титровании 10—30 *мл* 0,05 *М* р-ров солей Zn, Cd и Pb ошибка $\leqslant$0,5%, $\leqslant$0,8% и $\leqslant$1,6% соответственно. Так как титрование ведется в кислых р-рах (pH $\sim$5,0), то поэтому щел. и щел.-зем. элементы не мешают.

А. Немодрук

28388. Комплексометрическое определение меди и марганца при их совместном присутствии. Мартенс, Шварц (Über die komplexometrische Bestimmung von Kupfer und Mangan nebeneinander. Martens G., Schwarz K.), Z. analyt. Chem., 1957, 159, № 1, 22—25 (нем.)

Описан метод, при котором в одной аликвотной порции анализируемого р-ра титруют сумму Cu + Mn в среде ацетатного буферного р-ра (pH 6,0—6,5), а в другой — Mn в присутствии KCN, маскирующего Cu. Около 0,15 *г* анализируемого материала (катализатор, сплав) растворяют в разб. H_2SO_4 (1 : 1), прибавляют H_2O_2, охлаждают и разбавляют водой до 1 *л*. К 10 *мл* полученного р-ра прибавляют $\sim$ 90 *мл* воды,

0,2 *г* комплексоната Zn, 0,5 *г* CH_3COONa, нагревают до 70—80°, прибавляют ~ 50 *мл* смеси эриохромового черного Т с NaCl (1 : 400), 0,01 *М* р-р комплексона III (I) и при т-ре кипения оттитровывают избыток I 0,01 *М* р-ром $ZnSO_4$ (определяют сумму Cu + Mn). Другую аликвотную порцию р-ра 10 *мл* разбавляют водой до ~ 100 *мл*, прибавляют 0,5 *г* тартрата K-Na, 5—6 *мл* буферного р-ра (54 *г* NH_4Cl и 350 *мл* NH_4OH, уд. в. 0,90, в 1 *л*), ~ 0,1 *г* аскорбиновой к-ты, 0,1—0,2 *г* KCN, нагревают до 70—80° и титруют 0,01 *М* р-ром I до перехода красной окраски индикатора в зеленоголубую (определяют Mn). По разности результатов двух титрований определяют содержание Cu.

А. Немодрук

28389. **Определение меди, кадмия, никеля, кобальта и цинка методом производной полярографии. Герцева Н. С.**, Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии. Укр. респ. правл., 1956, 4, 49—55

Описано применение электронного полярографа С. Б. Цфасмана для определения различных элементов. Указанный полярограф позволяет полярографировать как обычным методом, так и методом производных кривых; значительно увеличивается чувствительность и точность определения. Прибор прост, не боится вибраций и может быть использован в заводских условиях. Показана возможность определения обычным методом до 0,1 *мг/л* Cu и до 0,05 *мг/л* Cd, Ni, Co и Zn; при работе методом производных кривых предельные конц-ии несколько выше. Установлено, что даже небольшой избыток Cu влияет на высоту производной кривой Cd. Методом производных кривых Ni можно определить в присутствии 100-кратного избытка Cn, а Co — в присутствии 400-кратного избытка Cu. Обычным полярографич. методом с применением Hg-катода с принудительным отрывом капель можно определить Cd, Ni, Co и Zn в присутствии 50—80-кратного избытка Cu. Установлено влияние конц-ии желатины на высоту волны Ni и Co: показана возможность определения малых кол-в Ni методом производных кривых без добавления желатины, что увеличивает чувствительность и точность определения. Сделан вывод, что методом производных кривых можно расширить область применения полярографич. анализа до конц-ии 8 *мг/л*.

Л. Горин

28390. **Определение фосфора, нитратов, калия и кальция полярографическим методом. Петров-Спиридонов А. Е.**, Удобрение и урожай, 1957, № 11, 44—46

Описан косвенный полярографич. метод определения P, основанный на способности PO_4^{3-} образовывать в кислой среде нерастворимый осадок с уранилацетатом. К 5,00 *мл* анализируемого р-ра прибавляют 2,00 *мл* 0,002 *М* р-ра уранилацетата, нагревают до 70°, охлаждают до комнатной т-ры, отбирают 1,50 *мл* р-ра над осадком, помещают в электролитич. ячейку (ЭЯ) емк. 3 *мл*, прибавляют 1,50 *мл* 0,125 *М* CH_3COONa, подкисленного до pH 4,8—5,5, и полярографируют (анод — к. э.). Таким образом определяют избыток оставшегося после осаждения PO_4^{3-} уранилацетата, потенциал восстановления которого равен 0,38 *в*. Определяемая конц-ия P 0,5—10,5 *мг/л*; ошибка определения менее ±2%. Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} и Co^{2+} не мешают. K^+, Ca^{2+} и Mg^{2+} также не мешают, если их конц-ия в р-ре < 0,02 н. При полярографич. определении NO_3^- в ЭЯ емк. 5 *мл* (анод — к. э.) вносят 3,00 *мл* 0,00066 н. р-ра уранилацетата, 0,1 н. по HCl, 2,00 *мл* анализируемого р-ра и р-р продувают CO_2 в течение 4 мин. Начальное напряжение на потенциометре равно —0,6 *в*; потенциал восстановления NO_3^- равен —0,8 *в*. Линейная зависимость между конц-ией NO_3^- и высотой волны сохраняется при 0—10 *мг/л* NO_3^-. Ошибка определения < 1%. Cl^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, тартраты и цитраты не мешают; углеводы и аминокислоты при конц-ии < 300 *мг/л* также не мешают. Полипептиды и белки затрудняют определение NO_3^-. При полярографич. определении K и Ca в ЭЯ емк. 5 *мл* с донной Hg вносят 0,5 *мл* 0,2—0,4 н. $(CH_3)_4NOH$ (фон), 2,00 *мл* анализируемого р-ра и полярографируют от —1,6 до —2,4 *в*. Ошибка определения K менее ±4%, Ca менее ±9%. Описанными методами P, NO_3^-, K и Ca определяют непосредственно в питательных р-рах и солянокислых вытяжках из подзолистых, слабоокультуренных и лесных почв. При анализе почв, богатых органич. в-вом, или при анализе растительной массы полученные вытяжки предварительно очищают пропусканием через ионообменные смолы.

А. Немодрук

28391. **Определение меди и цинка в сплавах методом амперометрического титрования с вращающимся платиновым микроэлектродом. Хадеев В. А., Жданов А. К.**, Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 11, 1290—1291

Описан метод быстрого определения Cu и Zn амперометрич. титрованием сооответственно р-ром KSCN и р-ром $K_2[Hg(SCN)_4]$ без предварительного разделения и отделения от сопутствующих элементов и свободной HNO_3. Для восстановления Cu^{2+} до Cu^+ применяют аскорбиновую к-ту. Cu титруют при 0,3 *в*, а Zn при 0,08 *в*. Ошибка определения Cu и Zn при их совместном присутствии ⩽ 1%; продолжительность определения обоих компонентов 12—15 мин. Определению Cu мешают Bi^{3+} и Cl^-. При использовании описанного метода к анализу латуни и бронзы получены удовлетворительные результаты

Р. Моторкина

28392. **Кулонометрическое определение соединений молибдена. Часть I. Определение молибдена и фосфора. Иинума, Йосимори** (Iinuma Hiroshi, Yoshimori Takayoshi), Гифу дайгаку когакубу дэнкю хококу. Res. Repts Fac. Engng Gifu Prefect. Univ., 1957, № 7, 66—70 (японск.; рез. англ.)

При определении 50—400 γ Mo анализируемый р-р $(NH_4)_2MoO_4$ обрабатывают Zn-амальгамой в атмосфере CO_2. К полученному р-ру, содержащему Mo(3+), прибавляют р-р соли Fe(3+) и образующееся Fe(2+) оттитровывают кулонометрически. Для установления конечной точки титрования применяют метод, описанный ранее Фурманом с сотр. (Furman и др., Analyt. Chem., 1951, 23, 1662). Присутствие в титруемом р-ре Mo(6+) не мешает. При косвенном определении 20—200 γ P к анализируемому р-ру фосфата прибавляют азотнокислый р-р $(NH_4)_2MoO_4$, нагревают до 60° и выдерживают 8—10 час. Выделившийся осадок фосфоромолибдата аммония отфильтровывают, промывают разб. р-ром NH_4NO_3 и HNO_3, растворяют в р-ре NaOH, прибавляют H_2SO_4 и выпаривают для удаления HNO_3. Полученный таким образом р-р титруют кулонометрически, как указано выше. Присутствие в титруемом р-ре небольших кол-в PO_4^{3-} не мешает.

Из резюме авторов

28393. **Микроопределение тяжелых элементов, таких как ртуть и йод, в растворах рентгеновским абсорбционным методом. Леру, Маффетт, Монкман** (Microdetermination of heavy elements such as mercury and iodine, in solution, by x-ray absorption. Leroux Jean, Maffett Patricia A., Monkman J. L.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 7, 1089—1092 (англ.)

Разработана методика определения Hg и J в р-рах при их конц-ии 0,1 γ в 0,5 *μл*. Пучок полихроматич. излучения пропускают сквозь стеклянную трубку диам. 0,161 *мм* и длиной 24,4 *мм*, заполненную чистым р-рителем или анализируемым р-ром, и регистрируют Г.— М.-счетчиком с аргоновым наполнением. Ошибка

определения Hg при конц-ии 0,25—2,5 γ в 0,5 *мл* (объем трубки) равна 0,045 γ, а ошибка определения J при конц-ии 0,003—0,050 н. равна ±0,001 (в единицах нормальности). При анализе применяют трубку с Мо-анодом при 20 *кв* и 20 *ма*. Л. Смирнов

28394. **Одновременное спектрофотометрическое определение микроколичеств железа и алюминия. Экстрагирование из больших объемов анализируемого раствора. Мотодзима, Хаситани** (Motojima Kenji, Hashitani Hiroshi), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 10, 642—646 (японск.; рез. англ.)

Отбирают сравнительно большой объем подкисленного анализируемого р-ра, обрабатывают р-ром оксихинолина и ацетатным буферным р-ром (pH 5,2—5,5), переносят в делительную воронку и доводят до определенного объема (200, 300 или 400 *мл*). Оксихинолинаты Fe и Al экстрагируют хлороформом (точно 10 *мл*) и полученный хлороформный экстракт спектрофотометрируют при 470 *мμ* (определяют Fe) и 390 *мμ* (определяют Al). Так как $CHCl_3$ несколько растворяется в воде, то его объем после экстрагирования уменьшается в соответствии с объемом водн. р-ра, из которого происходит экстракция. Поэтому калибровочный график для Fe и Al строят для каждого определенного объема водн. р-ра. Описанным методом быстро и точно определяют 5 γ Fe или Al в 400 *мл* водн. р-ра. Резюме авторов

28395. **Определение урана и ниобия методом дифференциальной спектрофотометрии. Банкс, Берк, О'Лафлин, Томпсон** (Differential spectrophotometric determination of uranium and niobium. Banks Charles V., Burke Keith E., O'Laughlin Jerome W., Thompson James A.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 7, 995-998 (англ.)

Описан метод определения U и Nb из одного р-ра, основанный на измерении оптич. плотности (ОП) р-ров U(6+) в 50%-ной H_2SO_4 при 420 *мμ* и надниобиевой к-ты в конц. H_2SO_4 при 360 *мμ*. Метод пригоден для определения U и Nb в бинарных U-Nb-сплавах, содержащих до 90% U. Установлено, что максимум светопоглощения надниобиевой к-ты (360 *мμ*) соответствует минимуму светопоглощения U(6+) (максимум светопоглощения U(6+) находится при 420 *мμ*). Присутствие Nb не влияет на ОП р-ра U(6+); при измерении ОП надниобиевой к-ты необходимо вносить поправку на U. При анализе навеску U-Nb-сплава (1,90±0,05 *г*) растворяют в смеси $HNO_3 + HF$ (HF вводят для предотвращения возможного воспламенения), добавляют 25 *мл* конц. H_2SO_4, упаривают до появления паров SO_3 (выпаривание с H_2SO_4 повторяют дважды), охлаждают и разбавляют р-ром H_2SO_4 до 250 *мл* так, чтобы конечная конц-ия р-ра была 50%-ная по H_2SO_4 (по объему). Отбирают аликвотную порцию полученного р-ра и спектрофотометрируют при 420 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения р-р U, содержащий 12,83 *г* U в 2 *л* 50%-ной H_2SO_4 (ОП р-ра сравнения должна быть немного меньше ОП анализируемого р-ра). Кол-во U определяют по калибровочному графику, построенному по стандартным сернокислым р-рам U. Для определения Nb аликвотную порцию (25 *мл*) того же р-ра упаривают до появления паров SO_3, охлаждают, прибавляют 0,5 *мл* 30%-ной H_2O_2, разбавляют конц. р-ром H_2SO_4 и спектрофотометрируют при 360 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения р-р, содержащий 16,5 *мг* Nb и 0,5 *мл* 30%-ной H_2O_2 в 100 *мл* конц. H_2SO_4. Кол-во Nb определяют по калибровочному графику, построенному по стандартным сернокислым р-рам Nb. Р. Моторкина

28396. **Раздельное определение естественных радиоактивных элементов с помощью лабораторных радиометрических методов. Назаров И. М.**, Атомн. энергия, 1957, 3, № 8, 121—129

Описываются радиометрич. методики раздельного определения естественных радиоактивных элементов в горных породах, рудах, минералах и т. п., основанные на: а) измерении разных типов излучения (α, β, γ), б) дискриминации излучения одного типа, в) использовании, кроме измерений одного вида, дополнительных эманационных измерений, г) комбинации измерений типа а и б. Приводятся в общем виде ур-ния для раздельного определения радиоактивных элементов и дается их анализ для конкретных условий измерения при определении U, Ra, Th. Обсуждается точность определений. Э. Чудинов

28397. **Радиохроматографическое разделение натрия и калия. Шиллер, Тёлдьешши** (Rádiochromatografické oddelovanie sodíka a draslíka. Schiller P., Tölgyessy J.), Chem. zvesti, 1957, 11, № 8, 508—510 (словацк.; рез. русск., нем.)

Разработан радиохроматографич. метод разделения K и Na в присутствии J^{131}. На бумагу ватман № 1 (3 × 50 *см*) наносят 0,05 *мл* анализируемого р-ра, содержащего 80 γ Na, 80 γ K и J^{131} в кол-ве, обусловливающем 3000—5000 имп/мин, и хроматографируют по нисходящему методу в течение 6—8 час. с использованием CH_3OH в качестве р-рителя. Определение Na и K на хроматограммах производят авторадиографически или радиометрически. Описанный метод позволяет более точно и быстро определить R_f для Na и K, чем другие известные методы. Н. Туркевич

28398. **Соосаждение следовых количеств цезия с солями одновалентного таллия. Ямагата, Ямагата, Ватанабэ** (Coprecipitation of a trace amount of cesium with thallous salts. Yamagata Noboru, Yamagata Toshiko, Watanabe Sadakata), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 6, 577—580 (англ.)

Сравнительным изучением соосаждения свободного от носителя радиоцезия Cs* с дипикриламинатом (I), кобальтинитритом (II), хлороплатинатом (III), фосфоровольфраматом (IV), кремневольфраматом (V), фосфоромолибдатом (VI), куприферроцианидом (VII), хлоридом (VIII), бромидом (IX), йодидом (X) и сульфидом (XI) Tl^+ установлено, что по степени увлечения Cs* в осадок эти соли располагаются в следующий ряд: VII (99,1%); IV (98,1%); II (95,1%); III (93,2%); I (83,1%); X (10,4%); VI (9,3%); XI (8,7%); IX (8,2%); VIII (5,5%); V (1,6%). Из числа пригодных для соосаждения Cs* солей Tl^+ авторы отдают предпочтение соли Tl^+ с I по той причине, что I может быть получен наиболее свободной от загрязнений Cs и Rb, чем, напр., II и VII, а III слишком дорог для практич. использования. Другим достоинством соли Tl^+ с I является то, что она легко разлагается минер. к-тами с выделением свободного дипикриламина, который легко удаляется из р-ра экстрагированием органич. р-рителями (Cs* при этом остается в р-ре). Tl удаляют из р-ра окислением до Tl^{3+} с последующим осаждением в форме $Tl(OH)_3$, почти не захватывающей Cs*. Так как осаждение Tl^+ с I происходит в слабощел. среде, то Fe, Al и другие тяжелые металлы необходимо предварительно удалить. Кроме того, в анализируемом р-ре должны отсутствовать NH_4^+, K^+ и Rb^+, которые также осаждаются I. Другие хорошо известные осадители Tl^+, такие как йодовисмутат, перхлорат и перйодат, не испытывались, так как они окисляют Tl^+ до Tl^{3+} уже в процессе осаждения. А. Горюнов

28399. **Количественное определение щелочных металлов в растворах спектральным методом. Арнаутов Н. В.** В сб.: Материалы 2-й Научно-техн. кон-

ференции молодых ученых ЗСФАН. 1955 г. Новосибирск, Книгоиздат, 1957, 77—82

Анализируемый р-р, полученный при выщелачивании спеков сподумена, наливают в тигель, в который погружают конец угольного электрода с продольным каналом диам. 1 *мм*. Верхним электродом служит Cu-стержень диам. 3 *мм*. Спектр возбуждают в разряде конденсированной искры (простая схема) при емк. 0,005 *μф* и самоиндукции 2,2 *мгн* и фотографируют на среднем кварцевом спектрографе с обжигом 1 мин. и экспозицией 3 мин. Градуировочные графики в координатах ΔS, C прямолинейны; «элементом» сравнения служит фон. Аналитич. линии: Li 3232,6, K 4047,2 и Na 3302,3 A. Определяемая конц-ия K 0,1—0,8; Li 0,05—0,2% и Na 0,1—2,0%. Ошибка анализа ±5—6%. Г. Кибисов

28400. **Применение метода пламенной фотометрии в техническом анализе I. Определение натрия в вискозных прядильных растворах. Такэути, Фурусава, Араи, Такаяма** (Takeuchi Tsugio, Furusawa Motohisa, Arai Kenji, Takayama Yuji), Яманаси дайгаку когакубу кэнкю хококу, Repts Fac. Engng Yamanahi Univ., 1957, № 8, 25—29 (японск.; рез. англ.)

Спектр возбуждают в кислородном пламени. Пробу разбавляют до конц-ии Na $1\cdot10^{-1}$—$3\cdot10^{-2}$% и измеряют излучение при 589 *mμ*. Другие основные компоненты анализируемого р-ра: H_2SO_4, $ZnSO_4$ и глюкоза не мешают определению. Т. Гуревич

28401. **Дробная реакция обнаружения меди. Козлов А. С.**, Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 3, 223—226

Установлено, что Ni^{2+}, Co^{2+} и Mn^{2+} образуют с $K_4Fe(CN)_6$ в слабоаммиачной среде в присутствии избытка аммониевых солей и при наличии Cu^{2+} розовые осадки смешанных кристаллов типа $(NH_4)_2(M,Cu)$-$Fe(CN)_6$ (где M — Ni, Co, Mn), близкие по свойствам подобным смешанным кристаллич. соединениям Cd^{2+}, Cu^{2+} и NH_4^+. Эти р-ции могут быть использованы для открытия Cu^{2+}. Описан дробный метод открытия Cu^{2+} в смеси катионов всех пяти аналитич. групп, основанный на фракционированном осаждении $Cu_2Fe(CN)_6$ на фоне Cd-соли, используемой в качестве носителя. К 4—5 каплям анализируемого р-ра в центрифужной пробирке прибавляют 2 н. NH_4OH до щел. р-ции и сверх того еще 3—4 капли 2 н. NH_4OH, осадок отфильтровывают, р-р над осадком нейтрализуют 2 н. р-ром CH_3COOH до слабокислой р-ции, прибавляют 8—10 капель р-ра $CdSO_4$ или $CdCl_2$ (10 *мг/мл* Cd^{2+}) и 1 каплю 3%-ного р-ра $K_4Fe(CN)_6$, перемешивают и центрифугируют; розовый цвет осадка свидетельствует о наличии Cu^{2+} в анализируемом р-ре. Если розовая окраска не отчетлива, то рекомендуется, не взмучивая осадка, прибавить в ту же пробирку еще 3—4 капли р-ра $K_4Fe(CN)_6$ и вновь центрифугировать; в этом случае выпадает почти белый осадок, на фоне которого в присутствии Cu^{2+} четко вырисовывается розовое пятно. Л. Горин

28402. **Определение минимальных количеств меди в различных нерастворимых веществах без их предварительного растворения. Голубев Н. А.**, Тр. Отчетн. научн. конференции (Ростовск.-н/Д. мед. ин-т) за 1956 г. Ростов-на-Дону, 1957, 829—832

Описаны 2 варианта капельного метода открытия следовых кол-в Cu в нерастворимых (CuS, $CuFeS_2$ и др.) и растворимых соединениях с помощью $K_4[Fe(CN)_6]$. По 1-му варианту на фильтровальную бумагу с предполагаемым включением CuS наносят 1—2 капли конц. NH_4OH, 1—2 капли конц. р-ра $K_4[Fe(CN)_6]$ и 1—2 капли р-ра полийодида K (к 14 *г* растертого J_2 добавляют 6,5 *г* KJ и 4,6 *мл* воды). Затем пятно обрабатывают насыщ. водн. р-ром SO_2 или отмывают водой (для удаления избытка J_2) и добавляют 1—2 капли р-ра $K_4[Fe(CN)_6]$ и 1—2 капли лед. CH_3COOH. Появление красно-бурой окраски свидетельствует о присутствии Cu. По 2-му варианту для обработки пятна вместо SO_2 используют газообразный хлор (фильтровальную бумагу помещают в пробирку, на дне которой находится 4—5 капель HCl, 5 : 1, и несколько кристаллов $KMnO_4$). Чувствительность открытия 0,01 γ Cu. В случае неотчетливой окраски пятна проводят поверочную р-цию с рубеановодородной к-той (пятно обрабатывают 1—2 каплями NH_4OH и 1—2 каплями р-ра рубеановодородной к-ты и высушивают; возникновение черной окраски свидетельствует о присутствии Cu). Для концентрирования очень малых кол-в Cu применяют методы осаждения с коллекторами или флотации. Р. Моторкина

28403. **Триэтилентетрамин (триен) как аналитический реактив. II. Фотометрическое титрование меди в присутствии других металлов. Флашка, Золиман** (Triäthylentetramin (Trien) als analytisches Reagens. II. Photometrische Titrationen von Kupfer neben anderen Metallen. Flaschka H., Soliman A.), Z. analyt. Chem., 1957, 159, № 1, 30—35 (нем.)

Описан метод определения Cu в присутствии ряда других элементов, основанный на титровании Cu р-ром сульфата триэтилентетрамина (I) с фотометрич. установлением конечной точки. Мешающее влияние Hg устраняют добавлением KBr. Ni и Co не мешают, если титрование проводить при pH ~5. Al маскируют с помощью цитрата и титрование в этом случае выполняют pH 5 или 10. Если присутствует Cr(3+), то его предварительно окисляют до Cr(6+). Присутствие 100—1000-кратных кол-в щел. и щел.-зем. элементов, Mg, Mn, Zn, Cd, Fe(3+), Bi, Ga, In, Tl, Ag, Sb, Be, La, Y, Mo, V, Zr, Th и U определению не мешают. Приведены примеры определения Cu в Al-сплавах сложного состава. Описанный метод по сравнению с йодометрич. методом определения Cu обладает рядом преимуществ (отсутствие мешающего влияния окислителей, высокая устойчивость р-ров I). Сообщение I см. РЖХим, 1958, 24704. А. Немодрук

28404. **2,2'-дихинолил и его применение для фотоколориметрического определения меди в металлах и сплавах. Гершунс А. Л.**, Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии. Укр. респ. правл., 1956, 4, 149—153

Метод определения Cu^+ с помощью 2,2'-дихинолила (I) (РЖХим, 1954, 38199, 50203; 1956, 19516) применен к анализу металлич. алюминия, цинка, магния и силумина. Для удержания в р-ре значительных кол-в Zn или Al при pH 5—6 в процессе определения малых кол-в Cu к анализируемому р-ру прибавляли винную к-ту, а для получения удовлетворительных результатов при однократном экстрагировании Cu 0,02%-ным р-ром I в изоамиловом спирте применяли интенсивное размешивание анализируемого р-ра с помощью механич. пропеллерной мешалки в небольшом сосуде, термостатированном в пределах 1—2°. Фотометрирование производили при 545 *mμ*. Метод применим для определения тысячных и сотых долей процента Cu. Специфичность I дает возможность избежать операции выделения сопутствующих ионов и тем самым значительно сократить продолжительность анализа. Л. Горин

28405. **Анализ никелевых сплавов для оксидных катодов. Сообщение 4. Определение меди. Ридель** (Analyse von Nickellegierungen für Oxydkathoden. 4. Mitt. Die Bestimmung des Kupfers. Riedel K.), Z. analyt. Chem., 1957, 159, № 1, 25—29 (нем.)

Описан метод определения Cu, основанный на экстрагировании Cu в форме диэтилдитиокарбамината с помощью CCl_4 и последующем фотометрировании

экстракта. Около 0,1 *г* анализируемого образца растворяют в небольшом кол-ве конц. HNO_3 и упаривают до удаления большей части HNO_3. Остаток разбавляют водой, прибавляют 5 *мл* буферного р-ра (1,5 *г* CH_3COONH_4 растворяют в 25 *мл* CH_3COOH и разбавляют водой до 100 *мл*), переносят в делительную воронку, прибавляют 10 *мл* хлороформного р-ра диэтилдитиокарбамината кадмия (I) (40 *мг* диэтилдитиокарбамината Na и 80 *мг* $CdCl_2 \cdot 6H_2O$ растворяют каждый в 25 *мл* воды, оба р-ра смешивают и экстрагируют двумя порциями CCl_4 (по 100 *мл*); экстракт, содержащий I, отделяют и разбавляют с помощью CCl_4 до 500 *мл*) и встряхивают в течение 0,5 мин. Применение I вместо диэтилдитиокарбамината Na исключает образование диэтилдитиокарбаминатов ряда мешающих элементов, характеризующихся меньшей прочностью по сравнению с I. Слой CCl_4 отделяют, водн. слой промывают с помощью 2 *мл* CCl_4, помещают в делительную воронку, прибавляют 5 *мл* ацетатного буферного р-ра, ~40 *мл* воды и 5 *мл* 0,01%-ного р-ра $HgCl_2$ (для вытеснения Cu, Cd и других элементов, диэтилдитиокарбаминаты которых обладают меньшей прочностью) и встряхивают. После обесцвечивания слоя CCl_4 его отделяют, к водн. слою прибавляют 1 *мл* 0,1 *М* р-ра комплексона III (для маскирования оставшегося Ni), перемешивают, прибавляют 1 *мл* 1 *М* $MgSO_4$ (для связывания избытка комплексона III). Добавляют 10 *мл* хлороформного р-ра I, встряхивают 1—2 мин. и фотометрируют со светофильтром Hg 436. 5—60 γ Cu определяют с ошибкой < 5%. Продолжительность определения ~ 0,5 часа. Сообщение 3 см. РЖХим, 1957, 27159.

А. Немодрук

28406. Микрогетерометрическое определение серебра с помощью *п*-диметиламинобензилиденроданина. Прямое определение следовых количеств серебра в сплавах и растворах. Бобтельский, Эйзенштадтер (The micro-heterometric determination of silver with *p*-dimethylamino-benzylidene-rhodanine. Direct determination of traces of silver in alloys and solutions. Bobtelsky M., Eisenstadter J.), Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 5, 503—511 (англ.; рез. нем., франц.)

Гетерометрически изучена р-ция *п*-диметиламинобензилиденроданина (I) с Ag. I с Ag образует чрезвычайно мало растворимое соединение, состав которого характеризуется соотношением Ag : I = 1 : 1. Титрование Ag с помощью I проводят в аммиачно-щел. среде (для удержания I в р-ре). Оптич. плотность (ОП) р-ра измеряют на фотометре с зеленым светофильтром (525 *мμ*). Конечную точку титрования находят графически по кривой ОП — объем р-ра I. При определении Ag в отсутствие других элементов к 20 *мл* водн. р-ра, содержащего 0,05—0,1 *мг* Ag, прибавляют 1 *мл* 0,1—1,0 *М* NH_4NO_3, 0,5 *мл* конц. NH_4OH и титруют 0,0002—0,0003 *М* спирт. р-ром I. Продолжительность титрования ~5 мин.; ошибка определения ≤ 1,5%. При титровании Ag в присутствии 1- и 2-валентных металлов к анализируемому р-ру прибавляют 5 *мл* 1 *М* р-ра цитрата Na (II), 1 *мл* 0,1—1,0 *М* NH_4NO_3, 0,5 *мл* конц. NH_4OH и титруют р-ром I аналогичным образом. При титровании Ag в присутствии Tl^+ и Hg^{2+} в качестве маскирующего комплексообразующего реактива (МКР) вместо II применяют комплексон III (5—10 *мл* 0,2 *М* р-ра). В присутствии многовалентных металлов (Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, U(6+), Zr^{4+}, Th^{4+}, Ce^{3+}) в качестве МКР вместо II применяют тартрат Na. В присутствии Au^{3+}, Pt^{4+}, Pd^{2+}, Sb^{3+} и Bi^{3+} титрование Ag выполняют с применением в качестве МКР II (в случае Sb^{3+} и Bi^{3+} увеличивают кол-во добавляемого конц. NH_4OH до 1.0 *мл*). Ошибка определения Ag в присутствии 99,7—99,9% Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, U(6+), Hg^{2+}, Zr^{4+}, Ce^{3+}, Th^{4+}, Tl^+ и до 99% Cr^{3+} составляет < 2%, в присутствии до 95% Pd^{2+}, 90% Au^{3+} и 97% Pt^{4+} <3%.

А. Немодрук

28407. Электрометрическое определение серебра. Каданов Р. З., Земянкевич М. М., Радиотехн. произ-во, 1957, № 8, 17—19

При определении Ag на мелких посеребренных деталях из цветных металлов одну или несколько деталей, в зависимости от величины детали и толщины посеребренного слоя, помещают в стакан емк. 250 *мл*, прибавляют 3—10 *мл* HNO_3, закрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании. После полного растворения часовое стекло и стенки стакана обмывают водой, р-р с промывными водами разбавляют до 100 *мл* и нейтрализуют насыщ. р-ром Na_2CO_3 до слабокислой р-ции. Стакан с анализируемым р-ром устанавливают на диск механич. мешалки, опускают электроды (индикаторным электродом служит амальгамированная Ag-проволока диам. 0,8—1,5 и длиной 80—100 *мм*, а стандартный электрод изготовляют из Ag-проволоки диам. 0,8—1,5 *мм*, агар-агарового геля и пасты из Ag_2CrO_4) со стеклянной мешалкой, включают электромотор и титруют 0,1 или 0,01 н. р-ром NaCl до нулевого показания гальванометра. Продолжительность определения 5—10 мин. При определении Ag в сплавах 0,2—0,5 *г* сплава растворяют в 5—10 *мл* HNO_3 и далее продолжают, как описано выше. Метод применен также для определения Ag в цианистых электролитах серебрения.

Л. Горин

28408. Пламеннофотометрическое исследование соединений магния. Пунгор, Конкой-Теге (Flammenphotometrische Untersuchungen von Magnesiumverbindungen. Pungor E., Konkoly Thege I.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 11, № 1-2, 23—43 (нем.; рез. русск., англ.)

Изучена возможность повышения чувствительности определения Mg и исключения мешающего действия различных анионов и катионов. Установлено, что CH_3OH и C_2H_5OH повышают излучение Mg, уменьшая поверхностное натяжение и увеличивая степень распыления р-ра, и при сгорании повышают т-ру пламени. $HClO_4$ также повышает излучение Mg вследствие разложения перхлоратов в пламени. Остальные изученные анионы снижают излучение Mg в зависимости от степени отрицательного характера аниона: Cl^- на 1,5%, NO_3^- на 8—10%, CH_3COO^- на 37%, $C_2O_4^{2-}$ на 58% и $SO_4^{=}$ на 61%. Влияние в-в, повышающих или понижающих излучение, аддитивно. Установлено, что одним анионом можно компенсировать влияние другого. Мешающее действие анионов устраняют добавлением к эталонным р-рам анионов, присутствующих в исследуемом р-ре. Если нельзя сохранить во всех р-рах одну и ту же конц-ию анионов, то добавляют один анион в большом кол-ве. Ca и щел. металлы, за исключением Li, мешают определению Mg. К пробам и эталонам добавляют избыток HCl так как $MgCl_2$ повышает излучение Mg. Анализ ведут на пламенном фотометре Бекмана (модель DU) при ширине щели 0,5 *мм*. Спектры возбуждают в водородно-кислородном пламени при давлении H_2 0,35 *ати* и O_2 1,19 *ати*. Расчет производят по двум линиям: 350 и 371 *мμ* с применением поправок: $a = E^0_{Mg,\,350} / E^0_{Mg,\,371}$; $b = E_{x,\,350} / E_{x,\,371}$, $k = E^0_{Mg,\,371} / c_{Mg}$, где $E^0_{Mg,\,350}$ и $E^0_{Mg,\,371}$ — значения излучения чистых р-ров Mg, $E_{x,\,350}$ и $E_{x,\,371}$ — значения излучения мешающих солей и c_{Mg} — конц-ия Mg. Определяемая конц-ия Mg 10^{-3} *ммоль/мл*. Библ. 35 назв.

Т. Гуревич

28409. Влияние анионов на комплексометрическое определение магния. Рамана-Рао (Interference

of anions in the chelatometric estimation of magnesium. Ramana Rao D. V.), Current Sci., 1957, 26, № 8, 246—247 (англ.)

Изучено влияние на комплексометрич. титрование Mg^{2+} (в буферной среде $NH_4OH — NH_4Cl$ с pH 10 и присутствии индикатора эриохромового черного Т) ионов F^-, $C_2O_4^{2-}$ и MoO_4^{2-}, остающихся в качестве примесей в фильтрате после удаления Ca^{2+} в форме CaF_2, CaC_2O_4 или $CaMoO_4$ соответственно. Введение в титруемый р-р $MgSO_4$ небольших кол-в NaF или $(NH_4)_2C_2O_4$ приводит к изменению окраски р-ра из винно-красной в синюю даже без добавления титранта — комплексона III. Это, по мнению автора, обусловлено комплексообразующим действием F^- и $C_2O_4^{2-}$. Присутствие MoO_4^{2-} (0,1654—1,654 *г* $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$) не мешает титрованию Mg^{2+}. Предварительными опытами установлено, что при pH ~2,5, где Mo существует в форме MoO_2^{2+} (РЖХим, 1954, 44539), добавление комплексона III предотвращает осаждение $(MoO_2)_2Fe(CN)_6$, что свидетельствует об образовании устойчивого комплекса Mo с комплексоном III и указывает на возможность комплексометрич. титрования Mo, напр., с использованием индикатора пирокатехинового фиолетового, позволяющего вести титрование при pH 2—3.

Л. Горин

28410. Исследование реакции магния с алюминоном и применение ее в колориметрическом анализе. Сердюк Л. Т., Федорова Г. П., Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии. Укр. респ. правл., 1956, 4, 154—159

Изучены оптимальные условия комплексообразования Mg с алюминоном (I). Установлено, что определение Mg с помощью I следует производить при pH 11, применяя 0,2%-ный водно-аммиачный р-р I. Методами изомолярных серий и предельного логарифмирования установлен состав образующегося соединения (соотношение Mg : I равно 1 : 1) и определены максимум светопоглощения (533 *мμ*) и мол. коэф. экстинкции (~5000) этого соединения. На основе полученных результатов разработан фотометрич. метод определения Mg в почвах и Ni-ваннах. При определении Mg в Ni-ваннах 10 *мл* р-ра электролитной ванны разбавляют водой до 100 *мл*, отбирают 10 *мл* р-ра, разбавляют водой до ~75 *мл*, нагревают до 80°, прибавляют 20 *мл* 1%-ного спирт. р-ра диметилглиоксима и конц. NH_4OH до появления запаха, выдерживают 30 мин. на теплом месте, фильтруют и промывают горячей водой 5—6 раз. Фильтрат нагревают до удаления NH_3, охлаждают, разбавляют водой до 200 *мл*, отбирают 5 *мл* р-ра, прибавляют немного ацетатного буферного р-ра с pH 11 (смешивают 97,5 *мл* 0,2 н. NH_4OH с 2,5 *мл* 0,2 н. CH_3COOH и разбавляют водой до 200 *мл*) и 5 *мл* свежеприготовленного 0,2%-ного водно-аммиачного р-ра I (0,1 *г* I растворяют в 0,5 *мл* конц. NH_4OH и разбавляют водой до 100 *мл*), разбавляют тем же буферным р-ром до 50 *мл* и фотометрируют с зеленым светофильтром; р-р сравнения готовят разбавлением 5 *мл* 0,2%-ного р-ра I буферным р-ром до 50 *мл*. Продолжительность определения 20—25 мин.

Л. Горин

28411. Пламеннофотометрическое определение кальция в фосфатных, карбонатных и силикатных породах. Креймер (The flame photometric determination of calcium in phosphate, carbonate, and silicate rocks. Kramer Henry), Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 5, 521—525 (англ.; рез. нем., франц.)

Описан метод определения Ca в горных породах без его предварительного выделения. Влияние других компонентов горных пород устраняют добавлением к анализируемому и стандартным р-рам «радиационного буфера» (РБ). Состав РБ выбирается на основе изучения зависимости излучения Ca от кол-ва мешающих элементов (Al, Mg, K, Na, Fe, P). Спектры возбуждают в водородно-кислородном пламени при давлении O_2 0,62 *г/см²*, H_2 0,31 *г/см²*. Интенсивность излучения измеряют на спектрофотометре Бекмана DU при 554 *мμ*. Для приготовления РБ 4 *г* Al, 9 *г* Mg, 0,5 *г* Fe, 2,975 *г* $NaNO_3$ и 0,776 *г* KNO_3 растворяют в 100 *мл* конц. HNO_3, р-р выпаривают, остаток растворяют в 1,2 *л* HNO_3 (1 : 1) и фильтруют; Pb РБ вводят в виде р-ра, содержащего 22 *мл* 85%-ной H_3PO_4, в 200 *мл* воды. Стандартный р-р Ca (1 *мг/мл*) готовят растворением 2,498 *г* Ca в 10 *мл* HNO_3 (1 : 1) и разбавлением водой до 1 *л*. Рабочие стандартные р-ры, содержащие 50, 40, 30, 20 и 10 γ Ca, получают добавлением к 5, 4, 3, 2 и 1 *мл* исходного стандартног р-ра Ca по 2,5 *мл* 75%-ной H_3PO_4 и 20 *мл* РБ и последующим разбавлением водой до 100 *мл*. При определении Ca 0,1 *г* пробы помещают в Pt-чашку, прибавляют 5 *мл* HNO_3 (1 : 1), 2,5 *мл* 75%-ной $HClO_4$ и 5 *мл* 47%-ной HF, выпаривают, к остатку добавляют 20 *мл* воды, 20 *мл* РБ и разбавляют водой до 100 *мл*. Если в пробе содержится 7% Ca, то перед введением РБ анализируемый р-р разбавляют так, чтобы конц-ия Ca в р-ре была < 0,05 *мг/мл*. Присутствие небольших кол-в Cr, Ti, V, Li и Ba определению Ca не мешает. Ошибка определения ±2% CaO.

Л. Капорский

28412. О влиянии алюминия на излучение кальция в пламени. Алкемаде, Йёкен (Zur Frage des Aluminiumeinflusses auf die Calciumemission in der Flamme. Alkemade C. T. J., Jeuken M. E. J.), Z. anatyl. Chem., 1957, 158, № 6, 401—409 (нем.)

Исследовано влияние Al на излучение Ca при 6162 А. Опыты вели с ацетилено-воздушным пламенем при 2450° и пропано-воздушным при 21500° К. Al вводили в пламя в виде р-ров $Al(NO_3)_3$ и $AlCl_3$ разной конц-ии. Подтверждено предположение, согласно которому снижение излучения Ca при добавлении $Al(NO_3)_3$ объясняется образованием труднолетучего комплекса Ca — Al — O из солевых частиц аэрозоли. При избытке Ca или Al этот комплекс становится насыщенным. По литературным данным в случае $AlCl_3$ снижение интенсивности Ca значительно меньше, что объясняется образованием комплексов металлов в газовой фазе. Полученные результаты имеют практич. значение при определении Ca и Al в р-рах.

Т. Гуревич

28413. Метод определения кальция и магния в горных породах рентгеновским дифракционным методом. Мацци (Metodo di determinazione del calcio e del magnesio nelle rocce mediante il diffrattometro a raggi X. Mazzi Fiorenzo), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1957, 22, № 6, 739—748 (итал.)

Метод Шефера (Schäffer K., Z. Krist., 1938, 90, 142) применен для определения Ca и Mg в горных породах. При анализе основной породы, содержащей 12% CaO и 6% MgO, получено 12,12—11,88% CaO и 6,09—5,91% MgO, а при анализе кислой породы, содержащей 2% CaO и 1% MgO, получено 2,03—1,97% CaO и 1,03—0,97% MgO.

Н. Туркевич

28414. Весовое определение бария в металлическом цирконии и некоторых солях циркония. Силверман, Трего (Gravimetric determination of barium in zirconium metal and in certain zirconium salts. Silverman Louis, Trego Katherine), Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 3, 280—285 (англ.; рез. нем., франц.)

Основную массу Zr удаляют двойным осаждением в среде HCl, оставшиеся следы Zr экстрагируют в форме купфероната хлороформом и Ba в фильтрате определяют весовым методом в форме $BaSO_4$. 30 *г* $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ растворяют в 30—35 *мл* воды, прибавляют 40 *мл* HCl (уд. в. 1,19), упаривают до ~5 *мл*,

прибавляют 2,5 *мл* воды, 12,5 *мл* конц. HCl, охлаждают льдом и фильтруют через воронку с фильтрующим дном. Осадок промывают миним. кол-вом HCl (3 : 1), фильтрат упаривают до ~ 5 *мл*, прибавляют 5 *мл* конц. HCl, охлаждают льдом, фильтруют через воронку с фильтрующим дном и промывают миним. кол-вом HCl (3 : 1). Фильтрат переносят в делительную воронку емк. 500 *мл*, прибавляют 15 *мл* HCl, 75 *мл* воды и 100 *мл* 6%-ного р-ра купферона, перемешивают, прибавляют 100 *мл* $CHCl_3$, встряхивают 2—3 мин., сливают и отбрасывают слой $CHCl_3$, прибавляют 100 *мл* $CHCl_3$, встряхивают и отбрасывают слой $CHCl_3$. Водн. слой упаривают до 1/2 объема, прибавляют 100 *мл* HNO_3, вновь упаривают до 1/2 объема, прибавляют 25 *мл* HNO_3 и 15 *мл* $HClO_4$, выпаривают почти досуха, охлаждают, прибавляют 50 *мл* воды, кипятят 5 мин. и фильтруют. Осадок SiO_2 промывают горячим 2%-ным р-ром HCl и отбрасывают. Фильтрат разбавляют до 150 *мл*, нейтрализуют р-ром NH_4OH (1 : 1), добавлением HCl (1 : 1) устанавливают pH на уровне 0,65, нагревают до кипения, прибавляют по каплям 15 *мл* свежеприготовленного 50%-ного р-ра $(NH_4)_2SO_4$, кипятят 15—20 мин., разбавляют до прежнего объема, прибавляют еще 15 *мл* 50%-ного р-ра $(NH_4)_2SO_4$, кипятят до коагуляции $BaSO_4$ и оставляют на 8—10 час. Осадок отфильтровывают через фильтр ватман № 42 с добавлением бумажной массы, промывают горячим 1%-ным р-ром $(NH_4)_2SO_4$ в 0,1 н. H_2SO_4, прокаливают при 850°, охлаждают и взвешивают. При определении Ba в металлич. Zr к 10 *г* образца в Pt-чашке прибавляют 10 *мл* воды и по каплям 25 *мл* HF, нагревают для удаления избытка HF, прибавляют ~ 40 *мл* конц. HCl, 12 *г* H_3BO_3, упаривают до малого объема, прибавляют 2,5 *мл* воды, 12,5 *мл* конц. HCl и далее продолжают, как описано выше. Воспроизводимость результатов 0,001%. Ф. Линкова

28415. **Определение цинка в цинковых рудах с помощью комплексона III. Ато, Танабаси, Ватанабэ** (Ato Sunao, Tanabashi Motonari, Watanabe Isamu), Кагаку кэнкюдзё хококу, Repts Scient. Res. Inst., 1957, 33, № 1, 24—33 (японск.); Гифу дайгаку гакугэй гакубу кэнкю хококу, Res. Repts. Fac. Engng Gifu Prefect. Univ., 1957, 1, № 5, 517 (англ.)

С целью повышения точности определения Zn в ранее описанном методе (Treadwell, Hall, Analyt. Chem., 1951, 11, 668) в качестве титрующего реактива вместо $K_4Fe(CN)_6$ использован комплексон III. Анализируемую Zn-руду растворяют в HCl и HNO_3, элементы Cu- и Sn-групп отделяют с помощью H_2S, pH фильтрата добавлением H_2SO_4 или буферного р-ра ($CH_2Cl \cdot COOH + CH_2Cl \cdot COONa$) устанавливают на уровне 2,4 и полученный р-р насыщают сероводородом. Выделяющийся осадок ZnS растворяют в HCl, и если в р-ре присутствуют Ni и Co, то их от Zn отделяют с помощью Na_2O_2 и NaOH. Фильтрат нейтрализуют аммиаком и Zn оттитровывают р-ром комплексона III. Резюме авторов

28416. **Исследование методов анализа, основанных на каталитических и индуцированных реакциях. Часть VIII. Определение ртути на основе индуцирующей реакции между MnO_4^- и $C_2O_4^{-2}$. Часть IX. Определение ртути на основе индуцирующей реакции разложения оксалатных комплексов Mn(3+). Сакураба** (Sakuraba Shukichi), Сидзуока дайгаку когакубу кэнкю хококу, Repts Fac. Engng Shizuoka Univ., 1956, № 7, 57—64 (японск.; рез. англ.)

Ср. РЖХим, 1957, 15764. Установлено, что восстановление $HgCl_2$ до Hg_2Cl_2 индуцируется р-цией между MnO_4^- и $C_2O_4^{2-}$ или р-цией разложения оксалатных комплексов Mn(3+). Эти индуцирующие р-ции, в которых активная $H_2C_2O_4$ рассматривается как передатчик цепи, использованы для определения Hg^{2+}. При определении 0,02—0,20 *г* Hg к анализируемому р-ру прибавляют 15 *мл* 0,1 *M* $Na_2C_2O_4$ и 1 *мл* 1 н. H_2SO_4 (pH р-ра поддерживают на уровне 3,2), разбавляют водой до 50 *мл*, нагревают в водяной бане при 50—60° и прибавляют 5 *мл* 0,1 н. $KMnO_4$ или 20—50 *мг* твердого $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$. По выделении осадка Hg_2Cl_2 стакан с содержимым вынимают из водяной бани и выдерживают 1 час при комнатной т-ре. Затем осадок отфильтровывают, промывают, сушат при 110° и взвешивают. Определению мешают Cu(2+), Au(3+), Pb(2+) и Pt(4+). Часть VII см. РЖХим, 1956, 47267. Резюме автора

28417. **Исследование методов анализа, основанных на каталитических и индуцированных реакциях. Часть X. Определение ртути на основе фотохимического индуцирующего действия системы Mn(2+) — $C_2O_4^{2-}$. Сакураба, Икэя** (Sakuraba Shukichi, Ikeya Shozo), Сидзуока дайгаку когакубу кэнкю хококу, Repts Fac. Engng Shizuoka Univ., 1956, № 7, 65—69 (японск.; рез. англ.)

Ср. РЖХим, 1957, 51549. Установлено, что восстановление $HgCl_2$ до Hg_2Cl_2 протекает количественно при фотохим. индуцирующем действии системы Mn(2+) — $C_2O_4^{2-}$. На этой основе разработан метод определения Hg^{2+}. К анализируемому р-ру, содержащему 0,02—0,20 *г* Hg, прибавляют 20 *мг* 0,1 *M* $Na_2C_2O_4$, 1—14 *мл* 0,14 *M* $MnSO_4$ и 1 *мл* 1 н. H_2SO_4 (pH р-ра поддерживают на уровне 3,2), разбавляют водой до ~50 *мл* и выдерживают на солнечном свету или при свете Hg-лампы в течение 80 мин. при 20—30°. Осадок Hg_2Cl отфильтровывают, промывают, сушат при 105° и взвешивают. Определению мешают Cu(2+), Au(3+), Pb(2+) и Pt(4+). Резюме авторов

28418. **Открытие алюминия с помощью ализарина после отделения мешающих элементов методом экстрагирования. Жаровский** (Відкриття алюмінію алізарином за допомогою екстрагування. Жаровський Ф. Г.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1957, 16, № 15, 147—148 (укр.; рез. русск.)

Описан метод открытия Al с помощью ализарина после предварительного отделения V, Ti, Zr и Fe в форме N-бензоилфенилгидроксиламинатов. Анализируемый р-р в делительной воронке нейтрализуют р-ром NH_4OH до появления мути, которую растворяют прибавлением 1—2 капли разб. HCl (1 : 5), добавляют равный объем 0,2 н. HCl, 1 *мл* 5%-ного спирт. р-ра N-бензоилфенилгидроксиламина и экстрагируют хлороформом (1—2 *мл*). Экстрагирование повторяют до получения бесцветного слоя $CHCl_3$. После отделения слоя $CHCl_3$ к водн. слою прибавляют 4—5 капель насыщ. спирт. р-ра ализарина, 1,0 н. NaOH (до фиолетовой окраски р-ра) и равный объем ацетатно-аммиачного буферного р-ра (pH 5). Избыток ализарина экстрагируют эфиром (5—10 *мл*). В присутствии небольших кол-в Al р-р окрашивается в розовый цвет, а в присутствии больших кол-в Al образуется также красный осадок. Посторонние элементы, за исключением Cr(3+), Co, Ni и Cu, определению не мешают. А. Немодрук

28419. **Флуорометрическое определение алюминия с помощью пантохромового темно-синего R. Исибаси, Сигэмацу, Нисикава** (Ishibashi Masayoshi, Shigematsu Tsunenobu, Nishikawa Yasuhara), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 9, 568—571 (японск.; рез. англ.)

Разработаны оптимальные условия флуорометрич. определения Al с помощью пантохромового темно-синего R (I). К анализируемым р-рам с pH 4,8, содержащим 0,2—18 γ Al в 1—2 *мл*, прибавляют 1%-ный водн. р-р I, нагревают 10 мин. на водяной бане, охлаж-

дают, разбавляют водой до 50 *мл* и измеряют интенсивность флуоресценции. Определению мешают Fe^{3+}, Ga^{3+}, Co^{2+} и VO_3^-, а также большие кол-ва Cu^{2+}, Ti^{4+} и Ni^{2+}. Резюме авторов

28420. **О точности и быстроте некоторых химических и физических методов определения алюминия в алюмосиликатах. Войнович, Дебра** (Sur la précision et la rapidité de certains dosages chimiques et physiques de l'alumine dans les silico-alumineux. Voinovitch I. A., Debras J.), Chim. analyt. 1957, 39, № 11, 418—428 (франц.)

Описаны результаты изучения различных методов определения Al в алюмосиликатах после сплавления анализируемой пробы с NaOH, Na_2CO_3 или $KNaCO_3$. Самым быстрым из хим. методов является оксихинолиновый метод с броматометрич. оттитровыванием избытка оксихинолина без отделения SiO_2. Наиболее надежным, но не быстрым, является метод с использованием бензоата аммония (отделяют SiO_2, восстанавливают Fe_2O_3 с помощью $Na_2S_2O_4$, сплавляют с $K_2Cr_2O_7$ в течение 1 часа при 1000°, в полученном сплаве Ti определяют фотометрически с H_2O_2, а Al_2O_3 — по разности). Простым, но дающим завышенные результаты в случае прокаливания при <1350—1380°, является метод осаждения аммиаком после удаления SiO_2 с помощью HCl или HCl + желатина. Фотометрич. метод с использованием феррона в присутствии Fe и Ti быстр и особенно пригоден для серийного анализа. Спектрографич. метод определения Al специфичен, чувствителен и быстр, если не считать времени на составление градуировочных графиков. Все методы дают хорошо воспроизводимые результаты; расхождение между данными различных методов колеблется от ±0,2 до ±1,2%. С. Кобрина

28421. **О некоторых закономерностях в системе алюминатный щелок — этанол. II. Приближенное определение алюминия в алюминатных щелоках. Ивелович, Бачич** (Über einige Gesetzmässigkeiten im System Aluminatlauge — Äthanol. II. Approximative Bestimmung von Aluminium in Aluminatlaugen. Ivelović H., Bačič I.), Croat. chem. acta, 1956, 28, № 3, 191—193 (нем.; рез. сербо-хорв.)

Описан метод быстрого приближенного определения Al в чистых алюминатных щелоках (I), основанный на титриметрич. определении кол-ва C_2H_5OH, необходимого для образования в I первого помутнения, сохраняющегося 1 мин. На основе рассмотрения химизма р-ций (часть I, РЖХим, 1958, 3785) составлены ур-ния для расчета конц-ий Al_2O_3. В технич. I примеси оказывают постоянное, практически не зависящее от конц-ии Al_2O_3 влияние на кол-во расходуемого C_2H_5OH. Метод может быть применен при выделении $Al(OH)_3$ из I. Е. Евсеева

28422. **К полярографии индия. Бухман С. П., Заботин П. И.**, КазССР Ғылым Акад. хабарлары, Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1957, вып. 2(12), 58—62 (рез. каз.)

Изучено влияние различных факторов на полярографич. поведение In. Волна восстановления In на фоне H_2SO_4 в присутствии желатины слабо выражена, так как находится недалеко от волны водорода; но она становится более четкой, если произвести «вычитание» фона. Волна In появляется при потенциалах от —0,9 до —1,1 *в* (насыщ. к. э.), причем наблюдается пропорциональность между высотой волны и конц-ией In в р-ре. С увеличением конц-ии H_2SO_4 $E_{1/2}$ In сдвигается в сторону электроотрицательных значений, и при конц-ии $H_2SO_4 > 10$ *г/л* волна In сливается с волной водорода. Добавление NaCl к сернокислым р-рам обусловливает появление волны In при потенциалах от —0,55 до 0,65 *в* (насыщ. к. э.), причем увеличение конц-ии NaCl вызывает, с одной стороны, сдвиг $E_{1/2}$ In в сторону электроотрицательных значений, с другой стороны — увеличение высоты волны до некоторого максимума при данной конц-ии In. Волны In очень четки и в отсутствие желатины. Между высотой волны и конц-ией In наблюдается прямая зависимость; изменение конц-ии H_2SO_4 в р-ре от 0 до 240 *г/л* не влияет на высоту волны In. При постепенной замене NaCl на Na_2SO_4 в полярографируемых р-рах происходит закономерный сдвиг анодного и катодного потенциалов In в электроположительную сторону. Л. Горин

28423. **Полярографическое изучение индия. VI. Определение индия в присутствии цинка, кадмия и свинца. Мацумаэ, Нака** (Matsumae Teiichi, Naka Kaoru), Нагоя когё гидзюцу сикэнсё хококу, Repts Govt Industr. Res. Inst. Nagoya, 1957, 6, № 4, 202—204, A-24 (японск.; рез. англ.)

Малые кол-ва In совместно с Pb, Fe и другими элементами отделяют от Cd и Zn в аммиачном р-ре и определяют затем полярографически. Установлена эффективность применения Fe как коллектора при осаждении In аммиаком. Изучено влияние Mn, Sn(2+) и других элементов на полярографич. волну In. Указанным методом определяют несколько *мг* In в присутствии 562 *мг* Cd, 275 *мг* Zn и 401 *мг* Pb с ошибкой 3%. Резюме авторов

28424. **Фотометрия. VII. Новая цветная реакция таллия с пирамидоном и ее использование в фотометрии. Камэмотт** (Kamemoto Yuichiro), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 5, 604—607 (японск.)

К определенному объему 0,01103 *М* титрованного р-ра Tl_2SO_4 прибавляют 2—3 капли конц. HCl, 2%-ную бромную воду и нагревают. При этом Tl^+ окисляется до Tl^{3+}. После охлаждения до комнатной т-ры к р-ру снова добавляют по каплям бромную воду. Если исчезает окраска от Br, то повторяют окисление при нагревании. Если окраска от Br не исчезает, то прибавляют 0,1 *мл* 5%-ного р-ра фенола для удаления избытка Br добавлением 0,1 или 1 н. NaOH pH р-ра устанавливают на уровне 4,0 и р-р разбавляют водой до 50 *мл*. К 25 *мл* полученного р-ра прибавляют 4 *мл* р-ра пирамидона (2,5553 *г* в 100 *мл* воды). При этом возникает фиолетовая окраска, переходящая затем в красную (сразу после прибавления р-ра пирамидона появляется белая муть). Первые 50 мин. после прибавления реактива интенсивность окраски уменьшается, затем остается практически постоянной по крайней мере в течение последующих 50 мин. На оптич. плотность окрашенного р-ра, почти постоянную при pH 3,5—4,5, влияет присутствие HNO_3, но не влияет присутствие H_2SO_4 и $HClO_4$. Максимум светопоглощения р-ра находится при 510 *мμ*. Закон Бера соблюдается при 0,05—5,0 *мг* Tl и 50 *мл* конечного р-ра. Определению 4 *мг* Tl не мешает присутствие (в *мг*) до 200 Pb^{2+}, 100 Bi^{2+}, 50 Zn^{2+} или 100 Cd^{2+}. Мешают Fe^{2+}, As(5+), Hg_2^{2+} и Cu^{2+}. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 4739. Ли Чан Бен

28425. **Фотометрическое определение таллия с помощью родамина В. Онисп** (Photometric determination of thallium with rhodamine B. Onishi Hiroshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 6, 567—571 (англ.)

Изучен более подробно метод, описанный ранее (РЖХим, 1957, 54697). Установлено, что для окисления Tl(1+) до Tl(3+) наряду с бромом можно использовать также $(NH_4)_2S_2O_8$. Для отделения Tl от других элементов Tl(1+) экстрагируют хлороформным р-ром дитизона из основного р-ра, содержащего KCN, а затем реэкстрагируют разб. азотной к-той. Приведена подробная методика спектрофотометрич. определения

1—10 γ Tl, предусматривающая присутствие Sb, Ga, Au, Fe и W. Л. Горин

28426. Реакция 8-оксихинолина и 2-метил-8-оксихинолина с редкоземельными элементами. Уэндландт (Reaction of 8-quinolinol and 2-methyl-8-quinolinol with rareearth elements. Wendlandt Wesley W.), Science, 1957, **125**, № 3256, 1042—1043 (англ.)

Изучена способность 8-оксихинолина (I) и 2-метил-I (II) осаждать редкоземельные элементы (РЗЭ). К 6,2 *мл* р-ра 0,01—0,001 *М* р-ра хлорида РЗЭ, содержащего 2 *мл* буферного р-ра (100 *г* NH_4Cl + 60 *мл* конц. NH_4OH + 440 *мл* воды) и имеющего pH 9,5, прибавляли 0,1 *М* р-ра I или II в 95%-ном C_2H_5OH, нагревали 10 мин. при 70° и охлаждали до комнатной т-ры. Установлено, что чувствительность II как осадителя РЗЭ намного меньше чувствительности I (далее приведены исследованные РЗЭ и миним. конц-ии РЗЭ в γ/*мл*, при которых происходит осаждение РЗЭ с I и II соответственно): La 0,91 и 36; Ce 0,93 и 18; Pr 3,7 и 37; Nd 3,7 и 37; Sm 1,9 и 39; Gd 1,0 и 6,0; Sc 0,57 и 23; Y 1,2 и 2,9. И. Леви

28427. Влияние серной кислоты на определение малых количеств германия. Нисида (Nishida Hiroshi), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, **6**, № 10, 654—658 (японск.; рез. англ.)

Если 2 *мл* конц. H_2SO_4, содержащей 10 γ — 5 *мг* Ge, разбавить водой до получения < 18 н. р-ра по H_2SO_4, выпарить, нагреть 1 час при т-ре выделения густых белых паров и разбавить водой до 100 *мл*, то выделяется кристаллич. осадок, трудно растворимый в воде. Если слабощел. р-р, содержащий Ge, выпарить досуха и нагреть с H_2SO_4, то образуется белый аморфный осадок, легко растворимый в воде (при ~ 2 *мг* Ge). Кристаллич. осадок растворим в HCl и NaOH, так что определение Ge протекает без помех; однако в присутствии кремневой к-ты Ge частично соосаждается с SiO_2, что приводит к заниженным результатам (при 10—50 γ Ge). Если р-ры, 0,002, 7,2 и 21 н. по H_2SO_4 и содержащие каждый по 1 *мг* Ge и 68 *мг* SiO_2 в 100 *мл*, выдержать в течение 1 месяца, то в р-ре, 0,002 н. по H_2SO_4, происходит колич. выделение SiO_2, но Ge при этом не соосаждается; в р-рах 7,2 и 21 н. по H_2SO_4, наблюдается соосаждение 7,4 и 67% Ge соответственно. Резюме автора

28428. Количественный анализ рентгено-флуоресцентным методом. Определение германия в угле и угольной золе. Кемпбелл, Карл, Уайт (Quantitative analyses by fluorescent X-ray spectrography. Determination of germanium incoal and coal ash. Campbell William J., Carl Howard F., White Charles E.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 7, 1009—1017

Описаны 4 метода определения Ge в угле и угольной золе. При 1-м методе — методе прямого сравнения готовят стандартные образцы из Al_2O_3 или SiO_2 с добавкой 15% Fe_2O_3 и соответствующего кол-ва Ge, и по этим стандартам строят калибровочные графики. Продолжительность определения 50—100 анализов за 1 рабочий день; ошибка 25%. Метод удобен для предварительного определения Ge. При 2-м методе — методе внутреннего стандарта (ВС), в качестве ВС используют As или Ga. Выбор ВС зависит от природы мешающих примесей и поэтому требуется проведение предварительного анализа. При 3-м методе — методе добавок в исследуемый образец вносят 10% золы с известным, высоким содержанием Ge. Предположив, что имеется линейная зависимость между интенсивностью GeK_{α_1} и конц-ией Ge, можно вычислить кол-во Ge в образце. При 4-м методе, используемом для определения следовых кол-в Ge, предварительно Ge выделяют методами экстракции (экстрагент CCl_4) и дистилляции (в форме $GeCl_4$), а затем анализируют обогащенную фракцию. Ошибка определения Ge по 2-му и 3-му методам ±10%, при конц-ии Ge > 0,1%, по 4-му методу ± 10% при конц-ии Ge > 0,001%. Определяемый минимум при 1-м, 2-м и 3-м методах 0,001%, при 4-м методе 0,0002—0,004%. Установлено, что в процессе сожжения анализируемых образцов при 600° заметных потерь Ge не наблюдается, а при 1000° теряется 5—100% Ge. Л. Смирнов

28429. Применение производных нафталина в неорганическом анализе. Часть III. Моносульфокислоты нитроаминонафталина в качестве реактивов для открытия двухвалентного олова капельным методом. Андерсон, Гарнетт (The use of naphthalene derivatives in inorganic analysis. Part III. The nitroaminonaphthalene monosulphonic acids as spot tests for stannous tin. Anderson J. R. A., Garnett J. L.), Analyt. chim. acta, 1957, **17**, № 5, 452—458 (англ.; рез. нем., франц.)

Синтезированы и изучены 3 изомера 6-нитро-2-аминонафталин-8-сульфокислоты (I); 8-нитро-2-аминонафталин-6-сульфокислота (аммониевая соль) (II); мононитрозамещенное, образующееся при нитровании 2-аминонафталин-5-сульфокислоты (пиридиниевая соль моноацетильного производного плавится при 212°) (III), и второе изомерное мононитрозамещенное (пиридиниевая соль моноацетильного производного этого нитрозамещенного плавится при 260—261°) (IV). На фильтровальную бумагу наносили по 0,01 *мл* водн. р-ра соли исследуемого металла (0,1 *мг* металла), опрыскивали 0,1%-ными водн. р-рами II, III или IV, высушивали на воздухе, освещали УФ-светом и отмечали интенсивность флуоресценции (Ф). Затем опрыскивали 15 н. р-ром NH_4OH, высушивали и снова подвергали УФ-освещению, фиксируя интенсивность Ф. Из 48 исследованных катионов только Sn^{2+} (после опрыскивания р-ром NH_4OH) дает чувствительную р-цию с каждым из указанных реактивов (интенсивная голубая Ф с II и IV и желто-зеленая Ф с III). Другие катионы либо дают лишь слабую Ф, либо не дают совсем. Чувствительность открытия Sn^{2+} приблизительно одинакова (0,1—0,01 γ) для II, III и IV и несколько меньше, чем для I. Часть II см. РЖХим, 1957, 15777. А. Немодрук

28430. Спектрофотометрическое определение олова с помощью хинализарина. Вакамацу (Wakamatsu Shigeo), Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1957, **21**, № 7, 450—453 (японск.; рез. англ.)

Описан спектрофотометрич. метод определения Sn в железе и стали, основанный на р-ции Sn^{4+} с хинализарином в среде ацетатного буферного р-ра с pH 3,0—3,3. Закон Бера соблюдается при 1—200 γ Sn (550 *мμ*). Sn отделяют от больших кол-в Fe соосаждением с MnO_2, осадок растворяют в HCl с добавкой H_2O_2 и полученный р-р спектрофотометрируют с хинализарином при 550 *мμ*. Продолжительность определения, не считая времени на растворение образца, 30 мин. Резюме автора

28431. Определение олова в цирконии и его сплавах. Вуд, Кларк (The determination of tin in zirconium and its alloys. Wood D. F., Clark R. T.), Analyst, 1957, **82**, № 978, 624—630 (англ.)

Описан метод, основанный на восстановлении Sn с помощью Al в присутствии Ti^{3+} и на последующем окислении Sn с помощью KJO_3. При определении 0,5—2% Sn в присутствии < 0,5% Cr или 2—20% Sn в присутствии < 0,25% Cr навеску 0,2—5 *г* растворяют при нагревании в смеси 50—75 *мл* HCl и 5—15 *мл* HF, устанавливают содержание HCl в р-ре 1 : 1, прибавляют 15 *мл* 1%-ного р-ра $TiCl_3$, нагревают до ~ 70° и прибавляют 1 *г* Al-стружки. По окончании растворения Al колбу, в которой растворяли навеску, закрывают ре-

зиновой пробкой с трубкой, погруженной в р-р $NaHCO_3$. Р-р кипятят 10 мин., охлаждают до 18—20°, прибавляют 2 *г* NaJ, встряхивают, прибавляют 5 *мл* 1%-ного р-ра крахмала и титруют 0,005, 0,01 или 0,02 н. р-ром KJO_3. Если содержание Cr > 0,25%, то анализируемый р-р разбавляют до 250 *мл* и для анализа используют аликвотную порцию этого р-ра, соответствующую < 0,25% Cr. При определении Sn в присутствии больших кол-в Cr предварительно Sn отделяют осаждением сероводородом (приведена методика). Стандартное отклонение результатов определения ~ 2% Sn составляет 0,015. Определению не мешает присутствие до 20% Fe и Ni, до 10% W, до 5% Cu, Mo и V.
Ф. Линкова

28432. **Количественное рентгеноспектральное определение титана по вторичным спектрам. Ивойлов А. С., Лосев Н. Ф.,** Изв. АН СССР Сер. физ., 1957, 21, № 10, 1465—1468

Разработана методика определения Ti в рудах для конц-ии TiO_2 0,7—50%, основанная на применении рентгеновского спектрографа конструкции М. А. Блохина (Заводск. лаборатория, 1950, **16**, 681, 941). Пробу измельченной руды, смешанную с буфером (в качестве буфера используют руду, состоящую в основном из кварца — до 70% SiO_2) и желатиновым клеем, наносят на Al-пластинку, прессуют и прокаливают до выгорания клея. Стандарты готовят последовательным разведением ильменита указанным буфером. Спектр Ti возбуждают излучением Cr, электролитически нанесенного на зеркало Cu-анода, при 24 *кв* и 15 *ма* на трубке. Аналитич. линией служит Ti = K_{α_1} во 2-м порядке отражения. Средняя относительная ошибка 3%. Продолжительность определения — 8—10 анализов за 1 рабочий день.
Л. Смирнов

28433. **Определение титана в сталях методом амперометрического титрования купфероном. Усатенко Ю. И., Беклешова Г. Е.,** Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии. Укр. респ. правл., 1956, 4, 39—43

Описан метод, основанный на прямом амперометрич. титровании Ti р-ром купферона (I) до появления диффузионного тока на вращающемся Pt-электроде. 0,2—2 *г* стали, содержащей 0,5—0,01% Ti, растворяют при нагревании в H_2SO_4 (1 : 1) и прибавляют на холоду 0,5 *мл* 0,1 *M* $FeCl_3$ и 5 *мл* 0,3%-ного р-ра **I**. Осадок отфильтровывают через фильтр «красная лента», промывают 1—2 раза холодной водой и смывают с фильтра горячей водой. К р-ру прибавляют ~ 10 *мл* горячей 6 н. H_2SO_4, кипятят, прибавляют щепотку $(NH_4)_2S_2O_8$, упаривают до появления густых паров SO_3, разбавляют водой, слегка нейтрализуют аммиаком, прибавляют Na_2SO_3, кипятят до удаления SO_2 и охлаждают. В полученный р-р опускают вращающийся Pt-микроэлектрод и ключ от н. к. э., включают моторчик и накладывают потенциал + 0,85 *в*. При этом стрелка гальванометра уходит за шкалу вследствие наличия в р-ре Fe^{2+}. Для окисления Fe^{2+} к р-ру прибавляют по каплям разб. р-р ванадата аммония до возвращения стрелки к началу шкалы. Р-р нейтрализуют аммиаком в присутствии 1 капли 0,1%-ного р-ра метилового фиолетового до появления устойчивой зеленой окраски (pH 1,0—1,5), прибавляют 10 *мл* 1%-ного р-ра комплексона III, 3—4 *г* NH_4Cl и титруют р-ром **I** (титр р-ра I, стабилизированного фенацетином, не изменяется в течение 3 месяцев при хранении в темном месте) до резкого увеличения диффузионного тока. Вычерчивают кривую титрования и производят расчет, как описано ранее (РЖХим, 1956, 1121). Описанным методом можно определить любые содержания Ti в сталях вплоть до тысячных долей процента. Установлено, что при отделении Ti от большей части Fe добавлением избыт. кол-ва I в первую очередь осаждается купферонат Ti, а затем уже купферонат Fe^{3+}; при очень большом избытке Fe^{3+} осадок купферонатов вообще не образуется.
Л. Горин

28434. **Определение титана в каменноугольной золе. Кеслер, Дочкалова** (Studie stanovení titanu v uhelných popelech. Kessler Ferdinand M., Dočkalová Libuše), Sbírka prací výzkumn. úst., 1957, A8, № 17—26, 188—213 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Описаны фотометрич. метод, основанный на измерении экстинкции желтого соединения Ti^{4+} с H_2O_2 в среде 5%-ной H_3SO_4, и полярографич. метод, основанный на измерении высоты волны Ti на фоне H_2SO_4 и винной к-ты. При полярографич. определении Ti прямая пропорциональность между конц-ией и высотой волны Ti наблюдается лишь до Fe : Ti = 12; в присутствии в каменноугольной золе > 10% Fe_2O_3 найденные кол-ва Ti не соответствуют истинным содержаниям Ti. Описаны оптимальные условия электролитич. удаления Fe из р-ров каменноугольной золы. Оба метода пригодны для определения Ti в каменноугольной золе. Полярографич. метод более сложен и требует больше времени для анализа, но выгоден при определении 0,2—0,8% TiO_2 в присутствии > 0,05% V (зола бурых углей). Фотометрич. метод более прост, быстр, не требует удаления Fe и дает достаточно точные результаты.
Из резюме авторов

28435. **Фотометрическое определение следовых количеств циркония. Пирш** (Colorimetric determination of zirconium in trace analyses. Pirš M.), Repts. «J. Stefan» Inst., 1956, 3, 175—178 (англ.)

Описан метод определения гаммовых кол-в Zr в золах углей, сталях и бокситах, основанный на осаждении Zr *n*-диметиламиноазофениларсоновой к-той (I) и на последующем фотометрировании избытка I. Установлено, что максимум светопоглощения I находится при 500 *мμ*. При определении Zr в стали навеску ~ 1 *г* растворяют в 20—30 *мл* HCl, остаток сплавляют с 5—6-кратным (по весу) кол-вом смеси (3 : 1) Na_3CO_3-$Na_2B_4O_7$, нагревают 10 мин., плав растворяют в воде, присоединяют к основному р-ру, осаждают полуторные окислы (R_2O_3) 30%-ным р-ром NaOH и нагревают на паровой бане 30 мин. Навеску угольной золы или боксита (~ 0,5 *г*) сплавляют с таким же кол-вом карбонатно-боратной смеси, нагревают 20—30 мин., обрабатывают водой (50 *мл*), прибавляют 1 *мл* р-ра $FeCl_3$ (5 *мг/мл* $FeCl_3$) и осаждают R_2O_3 30%-ным р-ром KOH. В обоих случаях осадок R_2O_3 растворяют в 5—10 *мл* горячей HCl (1 : 1) и разбавляют водой до 25 *мл*. К аликвотной порции полученного р-ра (5 *мл*), содержащей 20—30 γ Zr, прибавляют немного твердого $NH_3OH \cdot HCl$ (для восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+}), 2 *мл* 0,3%-ного р-ра I в HCl (1 : 1) и нагревают на паровой бане 1 час. Осадок центрифугируют в течение 10 мин. со скоростью 3000 об/мин и центрифугат фотометрируют при 560 *мμ*. При < 1 γ/*мл* Zr к анализируемому образцу перед определением добавляют 0,1—0,2 *мл* стандартного р-ра Zr в 1 н. HCl, содержащего 100 γ/*мл* ZrO_2. Кол-во Zr определяют по калибровочному графику. Относительная ошибка определения ~ 0,2% ZrO_2 не превышает ±10%. Присутствие 100-кратного кол-ва Th и 30-кратного кол-ва Ti не мешает. Мешают F^-, PO_4^{3-}, WO_4^{2-}, SO_4^{2-}, NO_3^- и MoO_4^{2-}.
Р. Моторкина

28436. **Определение циркония в цирконе методом осаждения из гомогенного раствора. Иванага (Iwanaga Tadakatsu)**, Гифу дайгаку когакубу кэнкю хококу, Res. Repts Fac. Engng Gifu Prefect. Univ., 1956, № 6, 104—106 (японск.; рез. англ.)

К анализируемому р-ру, 3,6 н. по H_2SO_4, прибавляют избыток метафосфорной к-ты, выдерживают 8—10 час. при комнатной т-ре, осадок отфильтровывают, прока-

ливают и взвешивают в форме ZrP_2O_7. При таком способе осаждения Zr выделяющийся осадок более плотный и легче отфильтровывается, а Ti и другие элементы меньше соосаждаются, чем при непосредственном осаждении Zr с помощью $(NH_4)_2HPO_4$. При определении Zr в цирконе описанным методом получены результаты, совпадающие с данными метода с $(NH_4)_2HPO_4$. Резюме автора

28437. **Новый метод выделения гаммовых количеств тория из сложных смесей. Коста** (New method for the isolation of microgram amounts of thorium from complex mixtures. Kosta L.), Repts. «J. Stefan» Inst., 1956, 3, 163—170 (англ.)

Описан быстрый метод выделения и определения Th в горных породах и многокомпонентных смесях, основанный на соосаждении Th с фторидом La и гипофосфатом Bi, восстановлении Bi до металла действием щел. р-ра формальдегида и фотометрировании окрашенного р-ра комплекса Th с торином (1-*o*-арсенофенилазо-2-нафтол-3,6-дисульфокислота) (I). Условия выделения Th на указанных и некоторых других коллекторах (VF_3, CeF_3), а также оптимальная конц-ия $HClO_4$, используемой в качестве среды для соосаждения, определены при помощи радиоактивного индикатора Th^{234}. 1—2 *г* пробы ($\sim$ 0,01% Th) сплавляют с 6-кратным кол-вом Na_2O_2 при 300—400° в течение 1 часа, плав растворяют в воде, нагревают несколько минут и центрифугируют. Осадок растворяют в HCl, прибавляют последовательно 5 *мл* 1%-ного р-ра $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и 10 *мл* 5 *M* HF, нагревают до кипения и центрифугируют. К осадку прибавляют 4 *мл* конц. $HClO_4$, нагревают до появления паров $HClO_4$, разбавляют водой до конц-ии $HClO_4$ 2 *M*, прибавляют 2 *мл* р-ра $Bi(NO_3)_3$ (1,63 *г* $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ растворяют в 100 *мл* 2 *M* $HClO_4$) и 5 *мл* 2%-ного р-ра $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$, нагревают и центрифугируют. Осадок промывают 0,5 *M* р-ром $HClO_4$, прибавляют 1 *мл* 5%-ного р-ра тиомочевины, 5 *мл* 2 *M* NaOH и нагревают до полного разложения гипофосфата. Осадок сульфидов промывают разб. р-ром NaOH (10 *мл*), водой (10 *мл*), растворяют в 6 *мл* 4 *M* $HClO_4$, кипятят для удаления H_2S, прибавляют 3 *мл* 0,1%-ного р-ра I, разбавляют водой до 25 *мл* и фотометрируют (РЖХим, 1956, 68683). Ошибка определения $\leqslant$0,02%. В присутствии больших кол-в Fe и Ca необходимо переосаждение фторидов. При анализе руд, содержащих 0,005—0,1% Th, получены удовлетворительные результаты. Р. Моторкина

28438. **Определение ванадия с помощью β-бензоилфенилгидразина. Музиль, Хас** (Bestimmung von Vanadium mit β-Benzoylphenylhydrazin. Musil A., Haas W.), Mikrochim. acta, 1957, № 6, 803—808 (нем.; рез. англ., франц.)

Для фотометрич. определения V использован комплекс V с β-бензоилфенилгидразином (I), окрашенный в желто-зеленый цвет и имеющий максимум светопоглощения при 420 *мμ*. Для приготовления I 2 моля фенилгидразина растворяют в 5-кратном кол-ве эфира и постепенно прибавляют 1 моль бензоилхлорида. Осадок отфильтровывают, обрабатывают горячей водой, а остаток перекристаллизовывают из C_2H_5OH. Т-ра плавления полученных кристаллов I 168°. Для фотометрирования приготовляют 0,2%-ный р-р I в смеси 90% ацетона и 10% лед. CH_3COOH. К 90 *мл* анализируемого р-ра, содержащего 0—10 γ V, прибавляют 10 *мл* р-ра I и фотометрируют с синим светофильтром. Конц-ия CH_3COOH в анализируемом р-ре должна быть $\sim$ 0,5 н. Определению не мешают катионы щел. и щел.-зем. металлов. Мешают H_3PO_4, окрашенные катионы металлов группы $(NH_4)_2S$, а также Mo и W. Н. Чудинова

28439. **Быстрые методы анализа металлов и минерального сырья. III. Полярографическое определение ванадия в минеральном сырье. Шульцек** (Rychlé metody v analyse kovů a nerostných surovin. III. Polarografické stanovení vanadu v nerostných surovinách. Šulcek Zdeněk), Chem. listy, 1957, 51, № 8, 1453—1456 (чешск.)

Описан полярографич. метод определения V в горных породах. VO_3^- в р-ре, 0,2 *M* по KCN и 0,02 *M* по комплексону III, обнаруживает полярографич. волну при —1,37 *в* (насыщ. Hg_2Cl_2-электрод). 0,5—1 *г* мелкорастертой пробы обрабатывают в Pt-тигеле смесью 5—10 *мл* 40%-ной HF и 0,5 *мл* H_2SO_4 (1 : 1). Сухой остаток прокаливают, размельчают и сплавляют со смесью 6 *г* Na_2CO_3 и 0,5—1 *г* буры. Плав охлаждают, обрабатывают кипящей водой (100 *мл*), прибавляют кусок твердой Na_2O_2 (для восстановления образующегося Mn), нагревают до кипения, фильтруют, остаток на фильтре промывают теплым 0,5%-ным Na_2CO_3, подкисляют соляной к-той, упаривают до 70 *мл* и разбавляют водой до 100 *мл*. К 25 *мл* полученного р-ра прибавляют 5 *мл* 0,2 *M* р-ра комплексона III, нейтрализуют щелочью по бромтимоловому синему, прибавляют 5 *мл* 2 *M* KCN и 0,2 *мл* 0,5%-ного р-ра желатины, разбавляют водой до 50 *мл* и полярографируют. Определению V мешает CrO_4^{2-}; в присутствии Cr^{3+} искажается форма полярографич. кривых. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 51609. Petr Zuman

28440. **Колориметрическое определение небольших количеств хрома (до 0,15%) в чугуне и стали.—** (Колориметрично определяне на малки количества хром в чугун и стомана (до 0,15 на сто).—), Тежка промишленост, 1957, 6, № 7, 40 (болг.)

Описан метод определения Cr в чугуне и сталях, основанный на окислении Cr до CrO_4^{2-} и колориметрировании продукта взаимодействия CrO_4^{2-} с дифенилкарбазидом (I). 0,200 *г* анализируемого материала в виде стружек растворяют при слабом нагревании в 10 *мл* разб. H_2SO_4 (1 : 9), прибавляют конц. NHO_3, кипятят 1—2 мин. до прекращения выделения окислов N, прибавляют 3—4 *мл* 1%-ного р-ра $KMnO_4$, кипятят 1—2 мин. до разрушения избытка $KMnO_4$, охлаждают, прибавляют 15—20 *мл* воды и 40 *мл* 7,5%-ного р-ра Na_2CO_3, разбавляют водой до 100 *мл* и фильтруют через сухой фильтр. К 50 *мл* полученного фильтрата прибавляют 20 *мл* H_2SO_4 (1 : 3) и 5 *мл* р-ра I (0,1 *г* I растворяют в 10 *мл* лед. CH_3COOH и разбавляют спиртом до 100 *мл*), разбавляют водой до 100 *мл* и фиолетовую окраску полученного р-ра сравнивают с окраской стандартных р-ров, приготовленных из $K_2Cr_2O_7$. Ошибка определения ± 0,005% Cr. Н. Туркевич

28441. **Определение малых количеств молибдена в вольфраматах. Винтерштейн** (Über die Bestimmung kleiner Mengen von Molybdän in Wolframaten. Winterstein Christoph), Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1957, 10, № 11, 549—551 (нем.)

При фотометрич. определении Mo с помощью KSCN для устранения мешающего влияния больших кол-в W использован NaF, являющийся маскирующим комплексообразующим реактивом для W. Пробу анализируемой W-руды сплавляют с содой, плав выщелачивают водой, в случае необходимости фильтруют и разбавляют водой до определенного объема. К аликвотной порции полученного р-ра (< 0,5 *мг* MoO_3) прибавляют 30 *мл* 4%-ного р-ра NaF, нейтрализуют (по лакмуму) разб. р-ром H_2SO_4 (1 : 1), прибавляют 10 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), перемешивают, переносят в делительную воронку, охлаждают до 12—15°, прибавляют 10 *мл* 10%-ного р-ра KSCN, 3 *мл* р-ра $SnCl_2$ (10 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 30 *мл* конц. HCl и разбавляют водой до 100 *мл*), 20 *мл* бутилацетата (I) и энергично встряхивают в течение 30—40 сек. Слой I отделяют и повторяют экстрагирование до получения бесцветного слоя I, используя каждый раз по 10 *мл* I и добавляя 1—2 *мл*

р-ра $SnCl_2$ перед 2-м экстратированием и 0,5—1 *мл* перед 3-м. Экстракты объединяют, разбавляют с помощью I до 50 *мл* и фотометрируют со светофильтром Hg 436 (470 *мμ*). Ошибка определения Mo в присутствии 200—1600-кратного кол-ва W составляет 2—10%. Метод пригоден для определения Mo в W-рудах, ферровольфраме и вольфраматах. А. Немодрук

28442. **Флуорометрическое определение вольфрама с помощью родамина В. Мурата, Ямаути** (Murata Akira, Yamauchi Fumio), Сидзуока дайгаку когакубу кэнкю хококу, Repts. Fac. Engng Shizuoka Univ., 1956, № 7, 70—75 (японск.; рез. англ.)

Ср. РЖХим, 1957, 19578. Описан метод определения микроколичеств W, основанный на измерении степени уменьшения интенсивности флуоресценции (ИФ) родамина В (I) в кислом р-ре в зависимости от кол-ва присутствующего W. Оптимальные условия определения 0—23 *γ/мл* W: конц-ия NaCl 0,1 н., pH 2,0, конц-ия I 0,01%; измерение ИФ анализируемого р-ра производят через 1 час после приготовления пробы по отношению к ИФ стандартного р-ра **I**, не содержащего W. Определению не мешают Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, As (3+) и Cu^{2+}; мешают Cr (6+), Hg^{2+}, Mo(6+), As(5+), Au^{3+}, Tl^{3+}, PO_4^{3-}, Al^{3+}, Cr^{3+}, V(5+), Fe^{3+}, F^- и $G_2O_4^{2-}$. При отделении W цинхониновым методом сохраняется мешающее влияние только As(5+) и $C_2O_4^{2-}$. Резюме авторов

28443. ***n*-Крезотиновая кислота как реактив для открытия микроколичеств урана. Сант, Джоши** (p-cresotic acid — a microreagent for uranium. Sant B. R., Joshi M. K.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 20, 536 (англ.)

Описан новый метод открытия микроколичеств U, основанный на возникновении интенсивной красной окраски при добавлении водн. р-ров солей уранила к спирт. р-ру *n*-крезотиновой к-ты (**I**). При открытии U капельным методом фильтровальную бумагу пропитывают 2%-ным р-ром I в 80%-ном C_2H_5OH, высушивают и наносят 1 каплю нейтр. анализируемого р-ра; в присутствии U образуется пятно красного цвета. Открываемый минимум 14 γ U, предельное разбавление 1:2000. Посторонние ионы, за исключением Fe^{3+}, Ce^{4+}, Th^{4+}, PO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$, WO_4^{2-}, свободных к-т и больших кол-в Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} и SO_4^{2-}, определению не мешают. А. Немодрук

28444. **Осаждение урана какодиловой кислотой. Пич** (Die Fällung von Uran mit Kakodylsäure. Pietsch R.), Z. analyt. Chem., 1957, **159, № 1**, 37—41 (нем.)

Описан весовой метод определения U осаждением какодилатом Na. Анализируемый р-р, содержащий $UO_2(NO_3)_2$, разбавляют водой до 200—400 *мл*, прибавляют по 2,5 *мл* 25%-ного водн. р-ра какодилата Na на каждые предполагаемые 100 *мг* U, несколько капель р-ра бромфенолового синего, нагревают до кипения, нейтрализуют р-ром NH_4OH до перехода желтой окраски р-ра в синюю (pH 4—4,5) и кипятят 10 мин. Выпавший осадок $UO_2[(CH_3)_2AsO]_2$ (I) отфильтровывают через бумажный фильтр (голубая лента), промывают холодной водой, высушивают, прокаливают при 950—1000° и взвешивают в форме U_3O_8. Фактор пересчета 0,8480. Ошибка определения < 1,5%. По другому варианту осадок I отфильтровывают через фильтрующий тигель № 4, промывают холодной водой, высушивают при 200° и взвешивают в форме I. Фактор пересчета 0,4376. Ошибка определения < 0,5%. Тартраты мешают. SO_4^{2-} и CH_3COO^- не мешают, если осаждение производить при pH ~ 7,0. Cl^- и NO_3^- не мешают. А. Немодрук

28445. **Определение урана в растворе рентгено-флуоресцентным методом. Вильсон, Уилер** (The determination of uranium in solution by X-ray spectrometry. Wilson Harry M., Wheeler G. V.), Appl. Spectroscopy, 1957, **11**, № 3, 128—131 (англ.)

Описан метод, пригодный для определения 0,2—2,0 *мг/мл* U. Стандартные и анализируемые образцы готовят растворением U_3O_8 в 1 н. HNO_3. Применяют спектрометр Норелко, в конструкцию которого внесены некоторые несущественные изменения, и трубку с Mo-анодом при 50 *кв* и 40 *ма*. Анализатором служит кристалл LiF, а приемником — сцинтилляционный счетчик с кристаллом NaJ, активированным таллием. Применением амплитудного дискриминатора импульсов на выходе счетчика достигнуто 3-кратное увеличение отношения линия/фон, что важно при анализировании образцов, имеющих радиоактивные примеси. Средняя статистич. ошибка при конц-ии U 1,0 *мг/мл* равна 0,6%, однако результаты анализа описанным методом на 5% выше данных, полученных на масс-спектрографе. Причина этого расхождения не выяснена. Л. Смирнсв

28446. **Определение урана методом УФ-спектрофотометрии. Пейдж, Эллиотт, Рейн** (Ultraviolet spectrophotometric determination of uranium. Paige Bernice E., Elliott Maxine C., Rein James E.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 7, 1029—1032 (англ.)

Описан метод определения U, основанный на измерении оптич. плотности р-ра комплекса U с трибутилфосфатом (I) в изооктане. Спектрофотометрически установлено, что наиболее полное экстрагирование U(6+) происходит 25%-ным изооктановым р-ром I в присутствии 6 *M* $NaNO_3$ при pH 3. В этих условиях U(6+) отделяется от многих мешающих ионов. Изучено влияние 24 катионов и 14 анионов и установлены допустимые конц-ии этих ионов. При определении U к 10 *мл* анализируемого р-ра (0,01—0,1 *мг/мл U*) прибавляют 5,1 *г* твердого $NaNO_3$, перемешивают, добавлением HNO_3 или NaOH устанавливают pH р-ра на уровне 3 (конечная конц-ия $NaNO_3$ 5 *M*), р-р переносят в делительную воронку емк. 60 *мл*, прибавляют 10 *мл* 25%-ного изооктанового р-ра I и перемешивают 4 мин. Органич. слой отделяют и фотометрируют при 250 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения смесь всех реактивов, кроме U. При > 0,1 *мг/мл* U конечная конц-ия должна быть 6 *M*, а соотношение объемов вода : изооктан = 1 : 1. При < 0,01 *мг/мл* U кол-во $NaNO_3$ повышают до 10,2 *г*, соотношение вода : изооктан = 4 : 1. Описанным методом определяют 0,002—5 *мг/мл* U с ошибкой ⩽ 1%. Р. Моторкина

28447. **Спектрохимическое определение малых количеств урана в природных образцах. Морошкина Т. М., Прокофьев В. К., Смирнова М. Н.,** Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 11, 1324—1327

Анализ производят по методу добавок. Для повышения чувствительности анализа и перевода хим. соединения проб и добавок в одну форму пробу руд, содержащих 50—70% SiO_2, 3—50% окислов Fe, 10—30% Al_2O_3 и немного Mg, Ca, Mn, V, Ti, Mo и Th, спекают в королек, помещая ее в канал угольного электрода, обогреваемый с боков дуговым разрядом переменного тока при 3 *а* в течение 1 мин. Королек помещают на Cu-электрод, имеющий небольшое углубление. Дуговой промежуток между корольком и верхним Cu-электродом с притупленным конусом равен 3 *мм*. Спектр возбуждают в дуге переменного тока при 7 *а*; экспозиция 2 мин. Спектр фотографируют на большом спектрографе Хильгера при щели 0,015 *мм*, которая освещается при помощи кварцевой сфероцилиндрич. линзы, установленной на 28 *см* от щели; у самой щели помещают сферич. линзу. В качестве внутреннего стандарта служат Mo или W, которые вводят в пробы в виде 0,05—0,1%-ных р-ров $(NH_4)_2MoO_4$ или $(NH_4)_2WO_4$. Аналитич. линии: U 4090,135 — Mo 4084,383, U 4472,335 — W 4484,19 А. Используют фотопластинки

Никфи чувствительностью 120 по X и Д. При 0,001% U почернение линии U превосходит почернение фона всего на 0,01—0,03. Несмотря на это возможно построение графика при учете фона с применением метода наименьших квадратов. Ошибка анализа ± 6%. Получено удовлетворительное совпадение результатов спектрального, хим. и люминесцентного методов определения U. Г. Кибисов

28448. **Вольтамметрия и амперометрическое титрование двух-, трех- и семивалентного марганца в пирофосфатных растворах с применением вращающегося платинового электрода. Кольтгофф, Якобсен** (Voltammetry and amperometric titration at the rotated platinum electrode of manganese (II), (III), and (VII) in pyrophosphate medium. Kolthoff I. M.; Jacobsen Einar), Microchem. J., 1957, 1, № 1, 3—16 (англ.)

MnO_4^- при восстановлении на вращающемся Pt-электроде при pH < 3 в пирофосфатном буферном р-ре (ПБР) дает 2 волны. 1-я волна соответствует восстановлению MnO_4^- до Mn^{3+}, 2-я волна — восстановлению Mn^{3+} до Mn^{2+}. При pH 4—8 MnO_4^- дает только одну волну, соответствующую восстановлению MnO_4^- до Mn^{3+}. Ион Mn^{3+} в ПБР при pH ⩽ 3 дает одну хорошо выраженную волну, соответствующую восстановлению Mn^{3+} до Mn^{2+}: при pH > 4 восстановление Mn^{3+} до Mn^{2+} не наблюдается. На основании полученных данных разработаны методы амперометрич. титрования Mn^{2+} с помощью MnO_4^-, а также MnO_4^- с помощью Mn^{2+} и пирофосфатного комплекса Mn^{3+} с помощью $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ (I). При определении Mn^{2+} с помощью I его окисляют в 0,25 *M* ПБР с помощью PbO_2 до Mn^{3+}, отфильтровывают избыток PbO_2 и в фильтрате при pH ~ 2,0 в отсутствие O_2 воздуха (вытесняют пропусканием N_2) титруют Mn^{3+} 0,01 *M* р-ром I при —0,2 *в* (относительно к. э.). При определении ⩾ 0,3 *мг* Mn^{2+} ошибка < 0,5%. 10—100-кратные кол-ва Fe^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+} не мешают. Мешающее действие Cr(6+), Ce(4+) и V(5+) устраняют осаждением с помощью пиридина в присутствии больших кол-в Fe^{3+}. 2-й вариант определения Mn^{2+} с помощью I состоит в окислении Mn^{2+} до Mn^{3+} с помощью PbO_2 в 0,1 *M* ПБР при pH 2,0 и титровании Mn^{3+} 0,02 *M* р-ром I при +1,1 *B* и pH 0,5 (Fe^{2+} в этих условиях не образует пирофосфатного комплекса). При определении 0,3—3,5 *мг* Mn^{2+} ошибка ~ 0,25%. Прямым титрованием Mn^{2+} р-ром $KMnO_4$ в ПБР при pH 4—8 определяют ~ 0,01 *мг* Mn^{2+} в 50 *мл* с ошибкой ~ 0,5%. Определению 0,06 *мг* MnO_4^- титрованием с помощью Mn^{2+} в ПБР при pH 5—8 не мешают даже большие кол-ва V(5+), Ce(4+) и Cr(6+). А. Немодрук

28449. **Определение марганца в меди и ее сплавах. Поль** (Vergleichende Mangan-Bestimmungen in Kupfer und seinen Legierungen. Pohl H.), Metall, 1957, 11, № 11, 947—949 (нем.)

Описан потенциометрич. метод определения Mn в Cu-сплавах. 0,5—1,0 *г* пробы растворяют в 20 *мл* конц. HCl с добавкой 5—10 *мл* 30%-ной H_2O_2, прибавляют 5 *мл* H_2SO_4 (1 : 1) и упаривают до появления густых паров SO_3. Остаток растворяют в воде, в р-р вводят 2—3 *г* гранулированного Zn, нагревают до обесцвечивания р-ра (выделение Cu) кипятят 2—3 мин., фильтруют и промывают водой (общий объем р-ра ~ 150 *мл*). Фильтрат с промывными водами переливают в р-р 40 *г* $Na_4P_2O_7$ в 120 *мл* воды, устанавливают pH на уровне 6,5 ± 0,5 и при 25—30° титруют потенциометрически р-ром $KMnO_4$ (0,5 *г/л*) с использованием Pt- и Hg_2Cl_2-электродов. При сравнении результатов анализа 12 образцов Cu-сплавов различными методами обнаружена хорошая сходимость результатов описанного и фотометрич. (перйодатного) методов. С. Кобрина

28450. **Восстановление и определение малых количеств семивалентного рения. Шпитци, Маги, Вильсон** (The reduction and determination of small amounts of rhenium-VII. Spitzy Hans, Magee Robert J., Wilson Cecil L.), Mikrochim. acta, 1957, № 3-4, 354—360 (англ.; рез. нем., франц.)

Описан титриметрич. метод определения Re(7+) титрованием р-ром $Ce(SO_4)_2$ после восстановления до Re(5+) Bi-амальгамой в среде 18 н. H_2SO_4. Установлено, что $SnCl_2$, аскорбиновая к-та, $NH_2OH \cdot HCl$, N_2H_4 и Na-амальгама неприменимы для колич. восстановления Re(7+). Изучено светопоглощение продуктов восстановления Re(7+) различными восстановителями в области 500—1000 *мμ*. Показано, что Re(5+) образует с HCl комплекс, светопоглощение которого резко отличается от светопоглощения других соединений Re(5+). $H_2C_2O_4$ стабилизирует Re(5+), однако это не является результатом комплексообразования Re(5+) с $H_2C_2O_4$. При определении Re к 20 *мл* анализируемого р-ра (1—3 *мг* Re) в делительной воронке прибавляют 2 *мл* Bi-амальгамы, встряхивают 7 мин., сливают амальгаму, прибавляют избыток р-ра $Fe_2(SO_4)_3$, 0,05 *мл* р-ра индикатора (*o*-фенантролин + $FeSO_4$) и титруют 0,01 н. р-ром $Ce(SO_4)_2$ (1 *мл* 0,01 н. $Ce(SO_4)_2$ соответствует 931,5 γ Re). Все р-ры, кроме р-ра индикатора, приготовлены на 18 н. H_2SO_4. При титровании гамма-вых кол-в Re применяют бюретку-шприц, позволяющую отсчитывать 0,0002 *мл* титрующего р-ра, и фенилантраниловую к-ту в качестве индикатора. Стандартное отклонение результатов при определении 0,1—10 *мг* Re составляет ± 0,02 *мг* Re. Р. Моторкина

28451. **Определение железа методом кулонометрического титрования. Иинума, Йосимори** (Iinuma H., Yoshimori T.), Гифу дайгаку когакубу кэнкю хококу, Res. Repts Fac. Engng Gifu Prefect. Univ., 1956, № 6, 83—92 (японск.; рез. англ.)

При определении Fe^{2+} кулонометрич. титрованием генерируемыми ионами Ce^{4+} для установления конечной точки титрования применен метод, описанный ранее Фурманом с сотр. (Analyt. Chem., 1951, 23, 1662). Присутствие > 0,2 *г* Na или 30 γ V(4+) в 50 *мл* титруемого р-ра мешает. Мешающее влияние этих элементов можно устранить использованием $VOSO_4$ вместо $Ce_2(SO_4)_3$, но при этом несколько снижается точность титрования. В этом случае 400 γ Fe^{2+} определяют в присутствии 5 *мг* V(4+) и 250 γ Fe^{2+} — в присутствии 2 *г* Na с ошибкой 2,5%. При применении описанного метода к анализу технич. продуктов получены удовлетворительные результаты. Резюме авторов

28452. **К фотометрическому определению двухвалентного железа при помощи диметилглиоксима с использованием гидросульфита натрия в качестве стабилизатора окраски. Иинума, Йосимори** (Iinuma Hirosi, Yosimori Takayosi), Гифу дайгаку когакубу кэнкю хококу, Res. Repts. Fac. Engng Gifu Prefect. Univ., 1954, № 4, 66—70 (японск.; рез. англ.)

Установлена эффективность $Na_2S_2O_4$ в качестве стабилизатора окраски комплекса Fe^{2+} с диметилглиоксимом (I). $Na_2S_2O_4$ следует вводить в анализируемый р-р после прибавления I и NH_4OH. Введение $Na_2S_2O_4$ до прибавления NH_4OH приводит к значительным ошибкам, что, по-видимому, обусловлено помутнением р-ра сульфидами металлов. Рекомендуется следующая методика определения Fe. К 5—10 *мл* анализируемого р-ра прибавляют 2—3 *мл* 20%-ного водн. р-ра соли Рошеля, 3—4 *мл* 4%-ного спирт. р-ра I, 6—8 *мл* конц. NH_4OH и ~ 0,3 *г* твердого $Na_2S_2O_4$, выдерживают 20 мин., разбавляют до 100 *мл* и фотометрируют со светофильтром S53 (530 *мμ*). Допустимые кол-ва мешающих катионов (в 100 *мл* р-ра): < 25 γ Pb, < 200 γ

Cu, < 1 *мг* Sn, < 2 *мг* Mn, < 40 *мг* Zn и < 200 *мг* Ti.

Резюме авторов

28453. **Определение миллионных долей железа в адипиновой кислоте методом УФ-спектрофотометрии.** Сибер, Уайт, Фербер (The determination of parts per million of iron in adipic acid by ultraviolet absorption. Seeber Richard E., White Robert G., Ferber Kelvin H.), Appl. Spectroscopy, 1957, 11, № 3, 113—114 (англ.)

10 *г* адипиновой к-ты (I) растворяют в ~ 50 *мл* C_2H_5OH, прибавляют 15 *мл* конц. HCl, 2 *мл* 3%-ной H_2O_2 (для окисления всего присутствующего Fe до Fe^{3+}), охлаждают до комнатной т-ры, разбавляют спиртом до 100 *мл* и спектрофотометрируют при 360 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения р-р, содержащий все реактивы, кроме I. Кол-во Fe находят по калибровочному графику, построенному с применением чистой I и 0,1 н. $NH_4Fe(SO_4)_2$. Описанным методом определяют 0,000025—0,0015% Fe с ошибкой 6—15%.

А. Немодрук

28454. **Фотометрическое определение малых количеств никеля в рудах.** Исоно (Isono Kiyoshi), Бунсэки кагаку. Japan Analyst, 1957, 6, № 9, 557—561 (японск.; рез. англ.)

Установлено, что при фотометрич. определении Ni с помощью диметилглиоксима (экстрагент $CHCl_3$) образование осадка Ni в фотометрируемом р-ре за счет превращения диметилглиоксимата Ni(3+) в диметилглиоксимат Ni(2+) можно полностью предотвратить добавлением стабилизатора — 25%-ного р-ра NH_4Cl вплоть до конц-ии Ni 1,5 *мг* на 100 *мл*. Улучшенный метод свободен от мешающего влияния различных элементов и пригоден для определения 0,005—2,0% Ni в многокомпонентных рудах. На основании результатов сравнения этого метода с весовым методом сделан вывод, что фотометрич. метод особенно пригоден для определения $< 0{,}2\%$ Ni, когда весовой метод дает неточные результаты.

Из резюме автора

28455. **Определение палладия, платины, родия и иридия рентгено-флуоресцентным методом.** Мак-Невин, Хаккила (Fluorescent x-ray spectroscopic estimations of palladium, platinum, rhodium, and iridium. Mac Nevin William M., Hakkila Eero Arnold), Analys. Chem., 1957, 29, № 7, 1019—1022 (англ.)

Описано определение Pd, Pt, Rh и Ir в р-рах их солей. Аналитич. линиями служат PdK_{α}, PtL_{β_1}, RhK_{α} и IrL_{α_1}. Для получения стандартных образцов кусочки фильтровальной бумаги смачивают р-рами солей указанных металлов в 0,1 н. HCl и высушивают. По этим стандартам строят калибровочные графики. При определении Rh и Ir вводят поправки на содержание Pd и Pt, линии которых накладываются на аналитич. линии Rh и Ir. Применяют трубку с W-анодом при 50 *кв* и 30 *ма* и Г.— М.-счетчик с аргоновым наполнением. Чувствительность определения Pt, Pd, Rh и Ir соответственно равна 0,10; 0,20; 0,14 и 0,02 *мг/мл*; средняя ошибка 1,86%.

Л. Смирнов

28456. **Открытие платины в неводных средах.** Мата-Васкес, Фишбах (Reconocimiento del platino en medio no acuoso. Mata Vasquez Jesus, Fischbach Carlos E.), Acta cient. venezolana, 1957, 8, № 4, 87—89 (исп.; рез. англ.)

При открытии Pt в водн. р-ре H_2PtCl_6 1 *мл* этого р-ра подкисляют 4 каплями конц. HCl, экстрагируют дважды равным объемом бутилового спирта (I) и экстракт выпаривают досуха. К полученному остатку прибавляют 2 капли I и 2—4 микрокапли свежеприготовленного р-ра рубеановодородной к-ты (II) (5 *мл* 1%-ного спирт. р-ра II смешивают с 1 *мл* конц. HCl и немедленно разбавляют спиртом до 8 *мл* с целью растворения образовавшегося осадка). В присутствии $> 0{,}5$ γ Pt возникает красно-фиолетовая окраска. Открытию Pt не мешает присутствие 500-кратных кол-в Al^{3+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Ag^{+}, Pb^{2+}, Na^{+}, Bi^{3+}, Sr^{2+}, NH_4^{+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Au^{3+}, Ir^{3+}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, CN^- и MnO_4^-, 50-кратных кол-в Fe^{3+}, $SnCl_6^{2+}$, $SbCl_6^{2-}$ и CrO_4^{2-}, 30-кратного кол-ва Cu^{2+}, 20-кратного кол-ва Hg^{2+} и 25-кратного кол-ва Os(8+). Мешающее влияние Co^{2+} устраняют с помощью щелочей, а Pd^{2+} — с помощью диметилглиоксима. При экстрагировании 5 *мл* р-ра H_2PtCl_6, подкисленного 1 *мл* конц. HCl, с помощью 6 *мл* различных р-рителей в экстрактах найдены следующие кол-ва H_2PtCl_6 (в %): эфир 4,85; I 44,20; изоамиловый спирт (III) 23,30; амиловый спирт 11,20; этилацетат 11,10; амилацетат 9,09, $CHCl_3$ 9,99; CCl_4 6,50; смесь I + III (1 : 1) 27,60; смесь I + + изопропиловый спирт (IV) + III (50 : 25 : 25) 32,70; смесь I + IV C_2H_5OH (80 : 10 : 10) 19,60; смесь I + IV (75 : 25) 23,90. Чувствительным реактивом на Pt является, кроме II, также *n*-нитрозодиэтиланилин, малочувствительными — фенотиазин, α,α'-дипиридил, ксантогенат K, *n*-нитрозодиметиланилин и роданин.

Н. Туркевич

28457. **Нафтиламинсульфокислоты — новый класс органических реактивов для спектрофотометрического определения следовых количеств осмия.** Стил, Йо (Naphthylaminesulfonic acids. A new class of organic reagents for spectrophotometric determination of trace amounts of osmium. Steele Edgar L., Yoe John H.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 11, 1622—1624 (англ.)

При взаимодействии Os(6+) с 1-нафтиламин-4,6,8-трисульфокислотой (I) в кислой среде образуется комплексное соединение (КС), имеющее максимум светопоглощения при 560 *мμ*. Закон Бера соблюдается при 0,1—6 γ Os. В присутствии металлов Pt-группы, Al^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+} и Ag^{+} в соотношении $> 1 : 1$ Os предварительно окисляют азотной к-той до OsO_4, отгоняют и восстанавливают до Os(6+) ионами OH^- в присутствии I. Соотношение I : Os в КС 1 : 1 при избытке Os и 2 : 1 при избытке I. В образовании КС принимают участие аминогруппы; при образовании 1 моля КС выделяется $2H^+$.

Н. Чудинова

28458. **Соли N-замещенных дитиокарбаминовых кислот и их применение к определению родия и иридия.** Пшеницын Н. К., Федоренко Н. В., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 10, 2375—2382

Изучена возможность определения Rh и Ir осаждением *n*-аминофенилдитиокарбаматом аммония (I). Из уксуснокислых р-ров при нагревании осаждается как Rh, так и Ir, но осаждение не количественное. Из солянокислых р-ров Rh и Ir осаждаются количественно (при нагревании). Образующиеся при этом осадки склонны к переходу в колл. состояние, вследствие чего определение Rh и Ir возможно только при добавлении коагулятора — метилового фиолетового (II). При использовании II в качестве коагулятора Rh количественно выделяется при pH 2—7, а Ir при pH 3—5. Без прибавления II Rh количественно осаждается при pH 6—7 (этим создается возможность определения Rh непосредственным взвешиванием в форме соединения с I), а Ir без добавления II ни при каких значениях pH количественно не осаждается. Соединения Rh и Ir с I, впервые выделенные авторами, представляют собой порошкообразные в-ва оранжевого цвета с желтым (для Rh) или коричневым (для Ir) оттенком, не растворимые в воде, но растворимые в некоторых органич. р-рителях (приведены результаты качеств. исследования растворимостей); состав указанных соединений характеризуется соотношением M : I = 1 : 3

(подтвержден хим. анализом). I неприменим для отделения Rh от Ir, так как оба металла реагируют с I приблизительно в одинаковых условиях. Установлено, что I, полученный по ранее описанной методике (РЖХим, 1956, 1057), содержит в своем составе 2 молекулы воды. Л. Горин

28459. **Определение водорода в твердом и жидком чугуне. Часть I. Введение и экспериментальная часть.** Циммерман. **Часть II. О содержании водорода в чугуне по данным предыдущих исследований.** Улицш (Zur Bestimmung des Wasserstoffs in festem und flüssigem Roheisen. I. Allgemeiner und experimenteller Teil. Zimmermann K. II. Über den Wasserstoffgehalt im Roheisen an Hand der bisherigen Untersuchungen. Uhlitzsch H.), Neue Hütte, 1957, 2, № 10, 607—616 (нем.; рез. англ., франц., русск.)

10 *г* твердого чугуна промывают сначала ацетоном, а затем CCl_4, сушат в токе теплого воздуха, помещают в прокаленную кварцевую лодочку, которую вводят в прокаленную кварцевую реакционную трубку печи, включают форвакуумный насос на 1 мин. для создания в трубке вакуума и продолжают откачку воздуха диффузионным насосом до давления в трубке 10^{-4} *мм* рт. ст. Затем с помощью форвакуумного насоса давление доводят до 10^{-2} *мм* рт. ст., после чего откачку продолжают диффузионным насосом. Раскаленную до 1250° передвижную печь подводят к реакционной трубке. Экстракция, включая сплавление пробы, продолжается 30 мин. Через 10 мин. после сплавления пробы H_2 полностью извлекается из реакционной трубки при помощи насоса. Описана пипетка, в которой производится точный анализ экстрагированных газов; катализатором при сжигании смеси газа и O_2 служит подогретая Pt-спираль. Продолжительность определения H_2 в твердом чугуне 1 час, в жидком 45 мин. Средняя ошибка определения 0,2 *см*³ H_2 на 100 *г* железа. Растворимость H_2 в чугуне зависит от т-ры и давления и описывается ур-нием $[H]_т = K\sqrt{pH_2}$, где K — коэф. пропорциональности растворимости H_2 в чугуне при заданной т-ре и атмосферном давлении. Главные легирующие элементы, как Mn, Ni, Co и V, повышают, а C, Si, Al, Cr, Mo и W снижают растворимость H_2 в чугуне. Приведен снимок аппаратур для горячей экстракции, описан прибор для взятия пробы чугуна, даны кривая растворимости H_2 в чугунах, кривая коэф. диффузии H_2 в зависимости от т-ры и таблица пересчета различных систем представления результатов определения H_2. Библ. 80 назв. Х. Ш.

28460. **Быстрое определение водорода в титане и его сплавах.** Ода, Норисима (Oda N., Norishima K.), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 5, 269—273, E55—E56 (японск.; рез. англ.)

Описан метод, основанный на сожжении H в токе O_2. Применена обычная установка, состоящая из систем для очистки O_2, сожжения пробы и поглощения образующихся при сожжении водяных паров. Для эффективной очистки O_2 использована подогреваемая окись Cu, помещенная в кварцевой трубке диам. 24 и длиной 300 *мм*. Во избежание проникновения влаги применена кварцевая трубка для сожжения спец. конструкции (диам. 28, длина 900 *мм*); все части установки соединены между собой с помощью стеклянных шаровых шлифов. За поглотительной трубкой (диам. 16 *мм*, длина 130 *мм*) имеется кран для предотвращения обратного тока O_2 во время сожжения пробы. Сожжение проводят при 1300—1350° и скорости пропускания O_2 1800—2000 *см³/мин*. Продолжительность анализа одной пробы ~20 мин. Результаты анализа очень близки к данным, полученным методом вакуум-плавления (ошибка < 8%; открываемый минимум 0,005% H). Б. Тарасов

28461. **Спектрофотометрическое определение бора в тугоплавких сплавах хинализариновым методом.** Джонс (Spectrophotometric determination of boron in high — temperature alloys by quinalizarin method. Jones A. H.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 7, 1101—1105 (англ.)

Изучены условия образования светопоглощения комплекса B с хинализарином (I). Установлено, что спектрофотометрич. определение B лучше всего провести при 615 *мμ*, так как в этой области спектра расхождение кривых светопоглощения I и комплекса B с I максимально. Тонкоизмельченный образец, содержащий ⩽ 0,3 *мг* B и ⩽ 50 *мг* Ti, сплавляют с 8 *г* Na_2O_2 в Fe-тигле. Плав перемешивают 5 мин., выщелачивают горячей водой, переносят в конич. колбу емк. 300 *мл*, снабженную обратным холодильником и охлаждаемую водой, прибавляют 26 *мл* конц. H_2SO_4, кипятят 5 мин., охлаждают, прибавляют твердый Na_2SO_3 (для восстановления $Cr_2O_7^{2-}$) и разбавляют водой до 100 *мл*. К 2 *мл* полученного р-ра прибавляют 25 *мл* р-ра I (3 *мг* I в 500 *мл* конц. H_2SO_4), перемешивают и спектрофотометрируют при 615 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения р-р, приготовленный смешиванием такой же аликвотной порции анализируемого р-ра с 25 *мл* конц. H_2SO_4. Относительная ошибка определения 0,01—0,10% B ⩽ 5,6%. Определению мешают Ti^{4+}, F^-, NO_3^-, $Cr_2O_7^{2-}$ и окислители. Если содержание Ti в анализируемом р-ре известно, то в результаты определения B вносят соответствующую поправку; влияние окислителей устраняют добавлением Na_2SO_3. Р. Моторкина

28462. **Простой метод определения микроколичеств углерода в железе, стали и ферросплавах.** Гото, Ватанабэ, Судзуки (Goto Hidehiro, Watanabe Toshio, Suzuki Kyohei), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 10, 650—654 (японск.; рез. англ.)

Для определения микроколичеств (< 0,1%) C в железе, стали и ферросплавах применен ранее описанный метод (РЖХим, 1956, 47316). Получены результаты, совпадающие с данными весового метода. Продолжительность определения 24—26 мин. Резюме авторов

28463. **Индикаторный метод открытия окиси углерода.** Скала (Průkazník na kysličník uhelnatý. Skála Jiří), Protipož. techn., 1957, 5, № 9, 165 (чешск.)

Кратко описано содержание чехосл. патента № 79691, согласно которому анализируемый воздух предварительно очищают от CO_2 с помощью NaOH или натронной извести, а затем пропускают через катализатор (напр., гопкалит) для окисления CO в CO_2 и образующийся CO_2 выявляют при помощи индикаторов (напр. фенолового красного или метилового красного), которые нанесены на силикагель. Применяемый для этой цели прибор портативен и позволяет быстро обнаружить 0,2—5 об. % CO или CO_2 в воздухе. Н. Туркевич

28464. **Определение углерода в титане и цирконии.** Элуэлл, Вуд (The determination of carbon in titanium and zirconium. Elwell W. T., Wood D. F.), Analyst, 1957, 82, № 980, 769 (англ.)

Установлено, что при определении C в металлич. Ti и Ti-сплавах окисление образца легко контролировать, если применять трубку для сожжения, предварительно наполненную аргоном. Дальнейшие операции анализа аналогичны обычным; определение выделяющегося CO_2 можно производить весовым или кондуктометрич. методами. При весовом определении

возможно использование больших навесок. Этот модифицированный метод успешно применен для определения C в титане и его сплавах в присутствии Pb-флюса и в цирконии и его сплавах без использования флюсов. Л. Горин

28465. **Методы определения свободного кремнезема.** Стубичан (Metode odredivanja slobodne kremične kiseline. Stubičan V.), Arhiv hig. rada i toksikol., 1957, 8, № 2, 166—182 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 39 назв. Ф. Судаков

28466. **Фотометрический метод определения кремнезема в присутствии ионов фосфора и его применение к анализу фосфатов натрия. Дезире** (Dosage colorimétrique de la silice en présence d'ions phosphoriques. Application aux phosphates de sodium. Désiré Pierre), Chaleur et ind 1957, 38, № 387, 271—276 (франц.)

Изучены условия определения SiO_2 методом молибденовой сини. В присутствии > 10 *мг* P_2O_5 в анализируемый раствор прибавляют 0,4·*x мл* 10%-ного р-ра $(NH_4)_2MoO_4$ на каждые *x мг* P_2O_5. Осадок фосфоромолибдата отфильтровывают и SiO_2 определяют в аликвотной порции р-ра. Для стабилизации синей окраски р-ра восстановленной формы кремнемолибденовой к-ты используют $H_2C_2O_4$ (10%-ный р-р). Оптимальный pH 3,5 (индикатор *п*-нитрофенол). Вследствие неустойчивости восстановителя (1,2,4-аминонафтолсульфокислота) необходима частая проверка калибровочного графика. Модифицированным методом открывают 0,01 *мг* SiO_2 в присутствии 50 *мг* P_2O_5 и определяют SiO_2 в фосфатах с ошибкой ±0,01 *мг*. С. Кобрина

28467. **Открытие нитратов капельным методом.** Уэст, Сарма (A spot test for nitrates. West Philip W., Sarma P. L.), Mikrochim. acta, 1957, № 3-4, 506—509 (англ.; рез. нем., франц.)

Описан новый капельный метод открытия NO_3^- по желтой окраске, развивающейся при взаимодействии NO_3^- и хромотроповой к-той (I). Максимум светопоглощения комплекса I с NO_3^- находится при 415 *мμ*. Открытию NO_3^- с помощью I мешают J^-, Cl^-, Br^-, NO_2^- и окислители. Для устранения влияния окислителей анализируемый р-р предварительно обрабатывают Na_2SO_3 и H_2SO_4, а влияние NO_2^- предотвращают введением в анализируемый р-р сульфаниловой к-ты. К нескольким каплям подготовленного таким образом р-ра на белой капельной пластинке прибавляют 1 каплю 0,05%-ного р-ра I (или Na-соли I) в H_2SO_4. В присутствии больших кол-в (до нескольких *мг*) NO_3^- мгновенно возникает желтая окраска. В присутствии гаммовых кол-в NO_3^- желтая окраска образуется только после прибавления нескольких капель конц. H_2SO_4. Описанным методом открывают 0,2 γ NO_3^- при предельном разбавлении 1 : 200 000. Р. Моторкина

28468. **К фотометрическому определению фосфора методом молибденовой сини с использованием гидрохинона в качестве восстановителя. Судо, Хамакава, Кубота** (Sudo Takero, Hamakawa Taturo, Kubota Mitugu), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 9, 564—568 (японск.; рез. англ.)

Показана возможность использования в качестве восстановителя одного гидрохинона без активатора Na_2SO_3, а тем самым и возможность предотвращения ошибок, обусловленных вносимыми вместе с Na_2SO_3 примесями P и особенно ощутимых при определении следовых кол-в P. Окраска, развивающаяся в среде H_2SO_4 при нагревании в течение 10—20 мин. при 50—60°, устойчива во времени. Относительная ошибка определения ~1 ч. P на 1 млн. ч. пробы составляет 0,5%. Из резюме авторов

28469. **Об экспрессном фотоколориметрическом методе определения содержания фосфора в стали с извлечением изоамиловым спиртом фосфорно-молибденового комплекса. Тарасов Н. Я., Богданов Т. Г., Слюсарева Ф. Г.,** Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии. Укр. респ. правл., 1956, 4, 104—106. Выступления, 107

0,5 *г* стали растворяют при нагревании в 20 *мл* HNO_3 (1 : 1), прибавляют 5 *мл* 1,5%-ного р-ра $KMnO_4$, кипятят до разложения избытка $KMnO_4$, прибавляют 5 *мл* 5%-ного р-ра $H_2C_2O_4$, нагревают до просветления р-ра, охлаждают, разбавляют водой до 100 *мл* и перемешивают. 2 *мл* полученного р-ра помещают в делительную воронку емк. 10—15 *мл*, в которую предварительно наливают 1 *мл* р-ра $(NH_4)_2MoO_4$ (7,5 *г* реактива растворяют при нагревании в 50 *мл* воды и вливают при перемешивании в 50 *мл* HNO_3, 1 : 1), встряхивают 2—3 раза, прибавляют 3 *мл* изоамилового спирта, встряхивают 3 раза, отстаивают, прибавляют по стенкам воронки по каплям 1 *мл* р-ра $SnCl_2$ (12,5 *г* металлич. Sn растворяют при нагревании в колбе с клапаном Бунзена в 300 *мл* HCl, уд. в. 1,19, разбавляют водой до 1 *л*, фильтруют и пропускают CO_2 в течение 10 мин.; перед употреблением р-р разбавляют равным объемом воды), перемешивают и сливают нижний слой жидкости. Верхний спирт. слой перемешивают 2 раза и фотометрируют со светло-желтым или красным светофильтром. Ошибка определения 0,03% и 0,03—0,08% P составляет соответственно ± 0,002 и ± 0,004%. Вместо изоамилового спирта можно использовать этиловый эфир. Л. Горин

28470. **Фотометрическое полумикроопределение фосфора в сталях и огарках. Бонштедт, Буденц** (Halbmikroverfahren zur photometrischen Phosphorbestimmung besonders in Stählen und Isolierungsrückständen. Bohnstedt U., Budenz R.), Z. analyt. Chem., 1957, 159, № 1, 12—21 (нем.)

Улучшен ранее описанный метод молибденовой сини (Zinzadze Ch., Ind. Engng Chem. analyt. Ed., 1935, 106, 284; Z. analyt. Chem., 1936, 106, 284): уточнены максимум светопоглощения окрашенного р-ра и время полного развития окраски, подобрана оптимальная кислотность и т. д. Улучшенный метод пригоден для определения 2—120 γ P в навеске 0,1 *г*. При определении 2—20 γ P ошибка составляет 10—25%, при определении 20—120 γ P 4—10%. Продолжительность определения ~3 часа. А. Немодрук

28471. **Быстрое определение фосфора в феррофосфоре. Вакамацу** (Wakamatsu Shigeo), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 9, 579—583 (японск.; рез. англ.)

Анализируемый образец сплавляют с Na_2O_2, плав растворяют в теплой воде и полученный р-р фильтруют для отделения PO_4^{3-} от Fe и других элементов. Аликвотную порцию фильтрата сначала подкисляют винной и соляной к-тами, а затем подщелачивают аммиаком, прибавляют KCN и стандартный р-р Mg^{2+}, перемешивают до колич. осаждения $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (3—5 мин. и избыток Mg^{2+} оттитровывают р-ром комплексона III. Продолжительность определения 20 мин. Резюме автора

28472. **Определение фосфора в удобрениях методом автоматического титрования. Брабсон, Уилхайд** (Determination of phosphorus in fertilizers by automatic titration. Brabson J. A., Wilhide W. D.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1957, 40, № 2, 594—606 (англ.)

Предложен потенциометрич. вариант (экранированный Pt-электрод сравнения и индикаторный Pt-Rh-электрод) ранее описанного метода (РЖХим, 1956, 43537). При титровании применен автоматич. титратор Сарджента — Мальмстадта (РЖХим, 1958, 11145). Про-

должительность титрования $\sim$2,5 мин. Метод с успехом применен для анализа различных фосфатных руд и удобрений. Н. Полянский

28473. **Титриметрическое определение мышьяка в форме хинолинарсеномолибдата. Мейер, Кох** (Maßanalytische Bestimmung von Arsen als Chinolinarsenmolybdat. Meyer S., Koch O. G.), Z. analyt. Chem., 1957, **158**, № 6, 434—438 (нем.)

Описан метод, основанный на осаждении As в форме $(C_9H_7N)_3 \cdot H_3[AsO_4 \cdot 12MoO_3]$ (I), растворении I в 0,1 н. NaOH и оттитровании избытка NaOH. Нейтр. или слабо кислый анализируемый р-р разбавляют водой до $\sim$50 *мл*, прибавляют 1,0 *г* $KClO_3$ (для окисления всего As до As^{5+}), 5 *мл* HCl (уд. в. 1,19), нагревают до кипения и прибавляют 20 *мл* 10%-ного р-ра винной к-ты (для удержания MoO_4^{2-} в р-ре) и 20 *мл* р-ра хинолинмолибдата (250 *г* $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ растворяют в 500 *мл* воды, прибавляют 460 *мл* HCl, уд. в. 1,19, и 1 каплю 30%-ной H_2O_2; отдельно растворяют 28 *мл* перегнанного хинолина в 600 *мл* разб. HCl, 1 : 1; оба р-ра смешивают, нагревают до кипения и через 24 часа фильтруют). Выделившийся желтый осадок I отфильтровывают, промывают 3 раза разб. р-ром HCl (1 : 10), а затем водой до отсутствия кислой р-ции промывной воды, переносят вместе с фильтром в колбу, прибавляют 50 *мл* воды, определенное кол-во 0,1 н. NaOH, встряхивают до растворения I, разбавляют водой до $\sim$100 *мл*, прибавляют 4 капли 0,4%-ного спирт. р-ра фенолфталеина и титруют 0,1 н. р-ром HCl. Одновременно проводят контрольное титрование. 1 *мл* 0,1 н. NaOH соответствует 0,208812 *мг* As. Описанным методом определяют 0,01—10 *мг* As с ошибкой $\pm$ 0,01 *мг*; продолжительность определения $\sim$20 мин. А. Немодрук

28474. **Сравнительное изучение методов определения мышьяка в рудах, концентратах и агломератах. Бутенко Г. А., Родионова Е. М.**, Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии. Укр. респ. правл., 1956, **4**, 119—124. Выступления, 131—137

Описаны результаты сравнительного изучения способов переведения As в р-р и методов отделения и определения As. Лучшим окислителем при растворении пробы As является $KMnO_4$, удаление которого не требует длительного кипячения и выпаривания. В тех случаях, когда анализируемый материал не растворим в HCl, лучшим способом переведения в р-р является предварительное кратковременное спекание с содой (50 сек. при 1000°). Из всех существующих методов определения As наибольшую практич. ценность представляют броматометрич. и фотометрич. (с использованием мышьяковомолибденового комплекса) методы с предварительным отделением As дистилляцией. Броматометрич. метод особенно удобен для определения As в солянокислом дистилляте. Фотометрич. метод имеет преимущества перед броматометрич. в чувствительности и точности (особенно при малых навесках) определения As. Точность броматометрич. метода можно повысить применением амперометрич. титрования солянокислого дистиллята. Л. Горин

28475. **Определение сурьмы в чугуне. Руни** (The determination of antimony in cast iron. Rooney R. C.), Analyst, 1957, **82**, № 978, 619—623 (англ.)

Для определения Sb в чугуне применен йодидный фотометрич. метод после выделения Sb соосаждением с MnO_2. 5 *г* (при <0,05% Sb) или 1 *г* (при 0,05—0,25% Sb) чугуна растворяют соответственно в 120 или в 30 *мл* HNO_3 (1 : 4) при осторожном нагревании. Для определения Sb в нерастворимом остатке последний отфильтровывают и прокаливают в фарфоровом тигле при 600°, переносят в Pt-тигель, прибавляют 10 капель H_2SO_4 (1 : 4), 2—3 *мл* HF и выпаривают досуха. Остаток сплавляют с 1—2 *г* $KHSO_4$, плав выщелачивают водой, к р-ру прибавляют 10 *мл* 20 н. H_2SO_4, выпаривают до появления густых паров SO_3, остаток растворяют в воде. Р-р охлаждают, прибавляют 20 *мл* р-ра, содержащего 500 *г* KJ и 100 *г* NaH_2PO_2 в 1 *л* и через 5 мин. прибавляют 1—2 капли р-ра крахмала. При появлении голубой окраски к р-ру по каплям прибавляют 1%-ный р-р $Na_2S_2O_3$ до появления желтой окраски, разбавляют водой до 50 *мл* и фотометрируют при 425 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения р-р контрольного опыта. Для определения Sb в фильтрате к последнему прибавляют 10 *мл* 2,5%-ного р-ра $KMnO_4$, кипятят 2—3 мин., охлаждают, прибавляют H_2O_2 до растворения MnO_2, кипятят 5 мин., сохраняя объем его 200 *мл*, прибавляют 1 *мл* р-ра $KMnO_4$ и кипятят еще 15 мин. Осадок отфильтровывают, промывают 2%-ным р-ром NH_4NO_3, переносят в стакан, в котором производилось осаждение, прибавляют конц. HCl и H_2O_2 до растворения MnO_2 и фильтр промывают горячей водой. К полученному р-ру прибавляют 1 *мл* 20 н. H_2SO_4, 10 *мл* конц. HNO_3, выпаривают до появления густых паров SO_3 и остаток растворяют в 10 *мл* воды. При содержании < 0,05 *г* Fe к р-ру прибавляют 9 *мл* 20 н. H_2SO_4, выпаривают до появления густых паров SO_3, разбавляют водой до 50 *мл* и далее продолжают, как описано выше. При содержании > 0,05 *г* Fe производят повторное соосаждение Sb с MnO_2. Мешающее влияние Bi незначительно. Ф. Линкова

28476. **Определение висмута в свинце и свинцовых сплавах. Флетчер, Уордл** (The determination of bismuth in lead and lead alloys. Fletcher N. W., Wardle R.), Analyst, 1957, **82**, № 980, 747—750 (англ.)

Описан метод, основанный на фотометрировании р-ров бромида Bi в HBr. 1 *г* анализируемого материала растворяют в 20 *мл* 5%-ного р-ра Br_2 в 46—48%-ной HBr, прибавляют 10 *мл* 60%-ной $HClO_4$ и упаривают до 2—3 *мл* (для удаления летучих бромидов As, Sb и Se). Если в р-ре имеется белый осадок, то прибавляют еще 5 *мл* р-ра Br_2 и повторяют упаривание. По охлаждении прибавляют 25 *мл* 46—48%-ной HBr, 5 *мл* 10%-ной аскорбиновой к-ты (для удаления Br_2, содержащегося в HBr), разбавляют водой до 50 *мл* и фотометрируют при 375 *мμ*. Из найденного значения оптич. плотности вычитают величину оптич. плотности, полученную для р-ра контрольного опыта, и по калибровочному графику находят содержание Bi. Для устранения влияния конц-ии HBr фотометрирование проводят в р-рах с постоянной конц-ней HBr. Для устранения мешающего влияния Te анализируемый р-р, полученный после растворения навески в HBr, кипятят 3—4 мин. (для удаления Br_2), прибавляют 1 *мл* 25%-ного р-ра $SnBr_2$ в 46—48%-ной HBr, через 1 час отфильтровывают элементарный Te (РЖХим, 1958, 28484) и далее продолжают, как описано выше. Описанным методом определяют $\geqslant$ 0,001% Bi. А. Немодрук

28477. **Объемноаналитическое определение висмута в различных соединениях и лекарственных смесях. Сообщение 1. Щиголь М. Б. Сообщение 2. Определение висмута в лекарственных смесях. Щиголь М. Б., Бурчинская Н. Б.**, Аптеч. дело, 1956, **5**, № 5, 24—27; 1957, **6**, № 2, 36—38

1. Описан метод определения Bi в неорганич. и органич. соединениях, основанный на образовании растворимых комплексных соединений Bi. К 0,02—0,05 *г* анализируемого в-ва прибавляют 0,5—1 *г* KJ и 10 *мл* $\sim$ 0,1 н. H_2SO_4, нагревают до полного растворения в-ва, прибавляют необходимое для обесцвечивания р-ра кол-во $\sim$0,4 н. $Na_2C_2O_4$, охлаждают и оттитровывают свободную к-ту 0,1 н. р-ром NaOH в присутствии метилового красного. Затем к этому же р-ру прибавляют избыток 0,1 н. NaOH (*А мл*), кипя-

тят 2—3 мин. для разрушения оксалатного комплекса Bi и оттитровывают свободную щелочь 0,1 н. р-ром H_2SO_4 в присутствии фенолфталеина (*Б мл*). Содержание Bi находят по ф-ле: *С = А—Б*, где С — кол-во 0,1 н. р-ра соли Bi в анализируемом препарате в *мл*. При определении Bi в нитрате Bi, основном нитрате Bi, оксалате Bi, основном оксалате Bi, ксероформе и биохиноле получены результаты, удовлетворительно совпадающие с данными весового метода. Продолжительность определения 30 мин. А. Травин

2. Описанный выше метод применен для определения основного нитрата Bi в смесях с салолом и бензонафтолом и для определения Bi в различных мазях. Н. Полянский

28478. **Определение кислорода в титане и титановых сплавах методом хлорирования. Элуэлл, Пик** (The determination of oxygen in titanium and titanium alloys, based on the principle of chlorination. Elwell W. T., Peake D. M.), Analyst, 1957, 82, № 980, 734—742 (англ.)

Описан метод, основанный на хлорировании газообразным Cl_2 (не содержащим O_2) смеси анализируемого материала (~5 *г*) с графитом при 825° в токе Ar. В этих условиях Ti хлорируется до $TiCl_4$, а содержащийся в нем O взаимодействует с C с образованием CO и частично $COCl_2$. Выходящие из реакционной трубки газы поступают в колонку, наполненную металлич. Sb (в виде палочек); образующийся при этом $SbCl_5$ конденсируется и поступает в спец. ловушку. Для перевода CO и $COCl_2$ в CO_2 смесь газов пропускают через трубки, наполненные MnO_2 и CuO; образующийся CO_2 количественно поглощают аскаритом в поглотительной трубке. По привесу трубки определяют кол-во выделяющегося CO_2; 1 *мг* CO_2 соответствует 0,3636 *мг* O. Продолжительность определения ~2,5 часа. При определении O в Ti и Ti-сплавах получены результаты, хорошо совпадающие с данными метода вакуум-плавления. Описанный метод, в отличие от метода вакум-плавления, пригоден также для определения O в Ti-сплавах, содержащих Mn. А. Немодрук

28479. **Изотопные вариации серы в природе. Часть 1. Приготовление двуокиси серы для масс-спектрометрического анализа. Рафтер** (Sulphur isotopic variations in nature. Part 1. The preparation of sulphur dioxide for mass spectrometer examination. Rafter T. A.), N. Z. J. Sci. and Technol., 1957, 838, № 8, 849—857 (англ.)

Описан простой и почти колич. метод приготовления SO_2 из различных S-содержащих соединений. Образцы или прямо сжигают до SO_2 (пириты, сульфиды и др.) или S в образце (каменный уголь) количественно превращают в сульфат, осаждают в форме $BaSO_4$, восстанавливают графитом до BaS, осаждают в форме Ag_2S, сжигают в токе O_2 и получают SO_2, содержащую < 2% CO_2 и пригодную для масс-спектрометрич. определения отношения изотопов S^{32}/S^{34}. Э. Чудинов

28480. **Метод определения серы в различных материалах восстановлением парами цинка. Курчатов М. С.**, Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 11, 1294—1296

Описан метод определения S в минералах, рудах и углях, основанный на превращении ее в SO_4^{2-}, восстановлении SO_4^{2-} парами Zn до S^{2-} и йодометрич. определении H_2S. Анализируемую пробу (3—5 *мг* S), не содержащую полисульфидов, Sb, As, Pb, Mg и P, смешивают с 0,5 *г* смеси Эшке, вводят 0,5—0,8 *г* металлич. Zn, засыпают сверху смесью Эшке и нагревают при 920—950° до прекращения выделения паров Zn. В присутствии полисульфидов, элементарной S, As, Sb, Pb и Mg пробу предварительно смешивают с 0,5 *г* Zn-порошка и несколькими кристалликами $SnCl_2$. Тигель охлаждают, переносят в аппарат для отгонки H_2S и разлагают сульфиды действием HCl при одновременном пропускании CO_2 или без пропускания CO_2 в присутствии металлич. Zn или Cd. Выделяющийся H_2S собирают в 5%-ный р-р $Cd(CH_3COO)_2$ в 25%-ной CH_3COOH и кол-во образующегося при этом CdS определяют йодометрически. Описанный метод дает результаты, удовлетворительно совпадающие с данными других методов, и имеет перед ними преимущество в быстроте (продолжительность одного определения 1,5 часа). Р. Моторкина

28481. **Определение серы в стеклах. Вильямс, Фарнком, Мальокка** (Determination of sulfur in glass. Williams J. P., Farncomb F. J., Magliocca Theresa S.), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, 40, № 10, 352—354 (англ.)

Для быстрого определения общей S (0,01—1,0% SO_3) применен метод сожжения в печке с индукционным нагревом. К 0,5—1,0 *г* анализируемого стекла в цирконовом тигле прибавляют по 1,3 *г* Sn- и Fe-катализаторов (в виде стружек). Если в стекле содержится As, то к пробе прибавляют, кроме того ~ 0,4 *г* MgO. Тигель нагревают, помещают в аппарат для сожжения и производят сожжение в течение 6 мин. при скорости пропускания O_2 1 *л/мин*. Для титрования S применяют автоматич. титратор. Полученные результаты удовлетворительно совпадают с данными классич. метода (осаждение в форме $BaSO_4$) и метода рентгеновской флуоресценции. При определении сульфидной S к 3,0 *г* стекла, содержащего 0,05—0,1% S^{2-}, в Pt-чашке прибавляют 40 *мл* 1%-ного р-ра CH_3COOAg и 40 *мл* 48%-ной HF, перемешивают, нагревают 30 мин. на паровой бане, охлаждают и фильтруют через фильтровальную бумагу при слабом отсасывании. Осадок промывают 3 раза 5%-ной HF и 10 раз водой. Если присутствует Cl^-, осадок, кроме того, промывают 5 раз 5%-ным NH_4OH и несколько раз водой. Осадок с фильтром обрабатывают 5 *мл* 36 н. H_2SO_4 и 12 н. HNO_3, выпаривают до появления паров H_2SO_4, охлаждают, разбавляют водой до 200 *мл* и Ag оттитровывают потенциометрически (Ag-AgCl- и Au-электроды) 0,02 н. р-ром NH_4SCN. Вводят поправку на Br^-, J^- и селениды. Л. Горин

28482. **Применение обменных реакций осаждения в аналитической химии. III. Определение сульфат- и сульфид-ионов. Эрдеи, Баньяи** (Csapadékcseréléses reakciók alkalmazása az analitikai kémiában. III. Szulfát- és szulfidionok meghatározása. Erdey László, Bányai Éva), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1956, 7, № 2, 187—198 (венг.)

См. РЖХим, 1957, 8534.

28483. **Полярографическое определение сульфата в электролитической двуокиси марганца. Мураки, Кондо, Танабэ** (Muraki Ichiro, Kondo Hiroshi, Tanábe Tomoko), Коге кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 9, 1096—1098 (японск.)

Описан косвенный метод определения SO_4^{2-}, при котором после растворения MnO_2 в HCl ионы SO_4^{2-} количественно осаждают в форме $PbSO_4$, осадок $PbSO_4$ растворяют в р-ре CH_3COONH_4 и в полученном р-ре Pb^{2+} определяют полярографически. Установлено, что растворимость $PbSO_4$ увеличивается с повышением конц-ии $MnCl_2$ при постоянной конц-ии C_2H_5OH, добавляемого для уменьшения растворимости $PbSO_4$. Хорошие результаты получаются при конц-ии $MnCl_2$ < 0,06 *моль/л*, и конц-ии C_2H_5OH 10%. При содержании в пробе < 10 *мг* SO_4^{2-} ошибка определения увеличивается в сторону отрицательных значений. В этом случае для получения удовлетворительных

результатов кол-во SO_4^{2-} в анализируемом р-ре поддерживают на уровне > 20 *мг* добавлением стандартного р-ра Na_2SO_4. Ким Су Ен

28484. Определение теллура в свинце и свинцовых сплавах. Флетчер, Уордл (The determination of tellurium in lead and lead alloys. Fletcher N. W., Wardle R.), Analyst, 1957, 82, № 980, 743—746 (англ.)

Описан метод определения Te, основанный на фотометрировании р-ров бромида Te в HBr. Около 2 *г* анализируемого материала растворяют в 5%-ном р-ре Br_2 в 46—48%-ной HBr, кипятят 5 мин. для удаления Br_2, охлаждают до $\sim 80°$, прибавляют 5 *мл* 25%-ного р-ра $SnBr_2$, хорошо размешивают и оставляют на 1 час. Выпавший элементарный Te отфильтровывают через фильтрующий тигель № 4 и промывают сначала спец. р-ром для промывания (40 *мл* 46—48%-ной HBr + 20 *мл* 25%-ного р-ра $SnBr_2$ + вода до 200 *мл*), а затем водой. Отключают вакуум, в тигель вносят 10 *мл* 5%-ного р-ра Br_2 в 46—48%-ной HBr, через 3—4 мин. (после растворения всего Te) включают вакуум и отсасывают р-р в чистую колбу. Для удаления мешающих элементов (Sb, As, частично Se) в форме их летучих бромидов р-р упаривают до ~ 3 *мл*, охлаждают, прибавляют 35 *мл* 46—48%-ной HBr, 5 *мл* 10%-ного р-ра аскорбиновой к-ты (для удаления Br_2, содержащегося в HBr и затрудняющего последующее определение Te вследствие собственного светопоглощения), разбавляют водой до 50 *мл* и фотометрируют при 442 *мμ*. Из найденного значения оптич. плотности вычитают величину оптич. плотности, полученную для р-ра контрольного опыта, и по калибровочному графику находят содержание Te. Метод пригоден для определения 0,005—0,02% Te; Se мешает. А. Немодрук

28485. Быстрое определение микроколичеств фтора комбинированным методом дистилляции и абсорбции. Балцо, Доплер, Ланик (Eine rasche Fluor-Mikrobestimmung durch Destillation und Absorption. Ballczo H., Doppler G., Lanik A.), Mikrochim. acta, 1957, № 6, 809—822 (нем.; рез. англ., франц.)

Описан эффективный аппарат для отгонки с водяным паром $< 500\ \gamma$ F и поглощения F титрованным р-ром $AlCl_3$, содержащим $NaNO_3$, стадия выпаривания дистиллата при этом исключается. Полнота извлечения F не зависит от скорости дистилляции. Для определения F непрореагировавший Al фотометрируют при 550 *мμ* в форме окрашенного лака Al с хромазуролом S в спирт. р-ре. Ge, B, Se и Te определению не мешают. As, Mn и Cr перед дистилляцией окисляют. В присутствии Cl^- и S^- к анализируемому р-ру добавляют $AgNO_3$, а в аппарат вводят Ag-спираль. Колл. SiO_2 связывают в комплекс добавлением $ZrOCl_2$. Н. Чудинова

28486. Применение обменных реакций осаждения в аналитической химии. II. Определение хлор-иона. Эрдеи, Баньян (Csapadédcseréléses reakciók alkalmazása az analitikal kémiában. II. Kloridionok meghatározása. Erdey László Bányai Éva), Magyar tud. akad. Kém. tud. ost. közl., 1956, 7, № 2, 175—186 (венг.)

См. РЖХим, 1957, 1257.

28487. Открытие следовых количеств хлоридов в чистых химикалиях. Фейгль, Гольдштейн, Роселл (Nachweis von Spuren Chlorid in Feinchemikalien. Feigl F., Goldstein D., Rosell R. A.), Z. analyt. Chem., 1957, 158, № 6, 421—427 (нем.)

Описан метод, основанный на окислении Cl^- до свободного Cl_2 и на последующем взаимодействии Cl_2 с 4,4'-*бис*-диметиламинотиобензофеноном (I), сопровождающемся переходом желтой окраски I в голубую. К 5—100 *мг* анализируемого препарата или 1 капле нейтр. или слабощел. р-ра (в последнем случае р-р выпаривают досуха) в микропробирке прибавляют 4 капли насыщ. р-ра $K_2Cr_2O_7$ в конц. H_2SO_4 и перемешивают. Отверстие микропробирки закрывают кружочком фильтровальной бумаги, пропитанной 0,1%-ным бензольным р-ром I, и микропробирку погружают на $\sim 3/4$ высоты в кипящую водяную баню. В присутствии Cl^- на бумаге в течение 0,5—4 мин. образуется голубое пятно. Открываемый минимум 0,2 γ Cl^-. Аналогичную цветную р-цию с I дают Br^- и J^-. Открытию Cl^- мешают также NO_3^-, NO_2^- и MoO_4^{2-}. При открытии Cl^- в нитратах и нитритах тяжелых металлов пробы предварительно разлагают прокаливанием. При открытии Cl^- в роданидах, цианидах, ферро- и феррицианидах пробы предварительно растворяют, в полученных р-рах осаждают Cl^- при помощи $AgNO_3$, осадки отфильтровывают, промывают, высушивают, прокаливают и в полученных остатках открывают Cl^-, как описано выше. Высказаны некоторые соображения о механизме р-ции. А. Немодрук

28488. Потенциометрическое определение йодида и йода в йод-йодидных растворах. Майер, Томаш (Potenciometrické stanovenie jodidu a jódu v jód-jodidových roztokoch. Majer J., Tomásch E.), Českosl. farmac., 1957, 6, № 7, 380—383 (словацк.; рез. русск., англ., нем.)

Описаны 3 различных метода определения J и J^- в одном и том же р-ре с использованием при каждом методе одного титрующего р-ра. При перманганатометрич. методе, применяемом только в отсутствие органич. в-в, анализируемый р-р, содержащий по 0,02 *г-экв* J и J^- каждый, смешивают с 25 *мл* 8 н. H_2SO_4 и 30 *мл* лед. CH_3COOH, разбавляют водой до 100 *мл*, отбирают аликвотную порцию р-ра и титруют потенциометрически 0,02 н. р-ром $KMnO_4$. После достижения 1-го скачка потенциала к этому же р-ру прибавляют 10 *мл* 0,5 н. KCN или 10 *мл* ацетона и продолжают титрование 0,02 н. р-ром $KMnO_4$ до 2-го скачка потенциала. Введение CH_3COOH в титруемый р-р предотвращает улетучивание J_2. Авторы отрицают возможность образования J^+ при титровании и считают, что J_2 реагирует с KCN с образованием JCN и J^-, а с ацетоном — с образованием CH_3COOCH_2J, J^- и H^+. 1 *г-экв* $KMnO_4$ соответствует 2 *г-экв* J^-. При йодатометрич. методе анализируемый р-р смешивают с 25 *мл* 8 н. H_2SO_4, 50 *мл* лед. CH_3COOH, разбавляют водой до 100 *мл* и аликвотную порцию р-ра титруют 0,05 н. р-ром KJO_3. После достижения 1-й точки эквивалентности к этому же р-ру прибавляют 20 *мл* 25%-ной HCl и продолжают титрование до 2-й точки эквивалентности. HCl связывает J_2 с образованием JCl и J^-. 1 *г-экв* KJO_3 соответствует 2,5 *г-экв* J^-. При аргентометрич. методе анализируемый р-р смешивают с 50 *мл* C_2H_5OH (для предотвращения улетучивания J_2), 25 *мл* 8 н. H_2SO_4, 10 *г* $(NH_4)_2SO_4$, разбавляют водой до 100 *мл* и аликвотную порцию р-ра титруют 0,05 н. р-ром $AgNO_3$. После достижения 1-й точки эквивалентности прибавляют 10 *мл* ацетона и продолжают титрование до 2-й точки эквивалентности. Н. Туркевич

28489. Новый метод определения йодата и бромата в их смеси. Эпик П. А., Орочко А. И., Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1957, 20, 90—94

Разработан быстрый и точный метод определения BrO_3^- и JO_3^- при их совместном присутствии в любых кол-вах, основанный на различии противокислотной устойчивости этих окислителей. 20 *мл* р-ра BrO_3^- и JO_3^- кипятят в течение 10 мин. с 20 *мл* конц. H_2SO_4 (при этом BrO_3^- полностью разрушается, а JO_3^- остается без изменения), охлаждают, раз-

бавляют водой до 100 *мл*, добавляют KJ и выделяющийся J_2 оттитровывают р-ром $Na_2S_2O_3$. Кол-во BrO_3^- находят по разности между результатами титрования суммы $BrO_3^- + JO_3^-$ до кипячения анализируемого р-ра с H_2SO_4 и титрования одного JO_3^- после кипячения р-ра с H_2SO_4.
Н. Чудинова

28490. **Новый метод фотометрического микроопределения цианидов. Кралич, Мате** (Eine neue Methode für fotometrische Mikrobestimmung von Cyaniden. Kraljić I., Mate M.), Bull. scient. Conseil acad. RPFY, 1957, **3**, № 3, 75 (нем.)

Сообщается о новом методе определения CN^-, который основан на ингибирующем действии CN^- на р-цию между $Fe(CN)_6^{4-}$ и нитробензолом, катализируемую ртутью. Кол-во образующегося по этой р-ции фиолетового комплекса $[Fe(CN)_5C_6H_5NO]^{3-}$ зависит от конц-ии Hg; зависмость конц-ии окрашенного комплекса от конц-ии CN^- — линейная. Уменьшение экстинкции измеряют на спектрофотометре при 528 *мμ* или на фотометре с зеленым светофильтром.
Л. Горин

28491. **К открытию цианида на основе реакции образования берлинской лазури. Лесса-Бастос** (Contribuição á identificação do cianeto péla reação do azul da prússia. Lessa Bastos Milton), Engenharia e quim., 1957, **9**, № 3, 9—10 (порт.)

При открытии CN^- на основе р-ции образования берлинской лазури для устранения желтой окраски, обусловленной ионами Fe^{3+} и мешающей наблюдению за окраской берлинской лазури, рекомендуется в анализируемый р-р последовательно прибавлять 2 капли р-ра Fe-содержащего реактива, р-р KOH до перехода цвета осадка в каштановый и 1 каплю конц. H_3PO_4.
И. Крауз

28492. **Амперометрическое определение амидосульфоновой кислоты и нитрита. Готфрид, Новак** (Polarometrické stanovení kyseliny amidosulfonové a dusitanu. Gottfried Jaroslav, Novák Jiří V. A.), Chem. průmysl, 1957, **7**, № 9, 476—478 (чешск.; рез. русск., англ.)

Описан амперометрич. метод титрования NH_2SO_2OH р-ром $NaNO_2$ в среде 0,1 н. HCl, пригодный для производственного контроля и для определения небольших кол-в NH_2SO_2OH в присутствии имидосульфонатов, а также в отходных щелоках, содержащих значительные кол-ва H_2SO_4 и сульфатов. Описан также амперометрич. метод определения NO_2^- в присутствии NO_3^-.
Резюме авторов

28493. **Определение воды с помощью реактива Карла Фишера. Керстен** (Wasserbestimmung mit Karl — Fischer — Lösung. Kerstan W.), Pharmazie, 1957, 12, № 11, 711—718 (нем.)

Обзор. Библ. 43 назв.
Ф. Судаков

28494. **Применение экстрагирования в химическом контроле материалов металлургического производства. Жаровский Ф. Г.**, Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии. Укр. респ. правл., 1956, 4, 138—148

Обзор. Библ. 85 назв.
Н. Чудинова

28495. **Основы, методы и применение спектрального анализа к металлам. Джанкс** (Principi, metodi ed apparecchiature dell'analisi spettrale di emissione. Junkes S. J., Joseph), Metallurgia ital., 1957, 49, № 6, 399—404 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Для измерения т-ры паров дуги между металлич. электродами использован сплошной спектр, излучаемый дугой. Наиболее простой способ состоит в измерении отношения I/I_0 в определенной спектральной области для данного источника и сравнении полученного распределения интенсивности с эмиссионными характеристиками какого-либо изученного источника («серого» тела), напр. водородной лампы в области 2300—3300 А или угольной дуги в видимой области. Для перехода от почернений к интенсивностям фотоэмульсия калибруется. Изучение дуг, горящих между Al-, Mg- и Cu-электродами, показывает, что сплошной фон в спектре от 2300 до 3500 А имеет нетермич. природу. Метод применим также к различным пламенам.
Б. Львов

28496. **Использование соосаждения для получения аналитических концентратов Cd, Pb, Bi и Zn при анализе сплавов. Бабко А. К., Марченко П. В.**, Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 11, 1278—1283

Описаны условия концентрирования микропримесей (до $10^{-4}\%$) Cd, Bi, Pb и Zn соосаждением их в форме сульфидов с HgS или NiS при определении этих элементов в W-Ni- или Mo-Ni-сплавах. При анализе W-Ni-сплавов сульфиды Cd, Bi, Pb и Zn можно выделить количественно в кислой среде (pH 2—3) с коллектором HgS в присутствии винной к-ты и в аммиачной среде (pH 10) с коллектором NiS сероводородной водой в присутствии пиридина или тиоацетамидом. В 1-м случае примеси отделяются полностью от W и Ni, во 2-м случае от W полностью, от Ni частично. При анализе Mo-Ni-сплавов осаждение микропримесей в форме сульфидов возможно лишь в аммиачной среде. Осаждение Zn во всех случаях недостаточно полно. Применение при осаждении микропримесей комплексообразующего реактива — пиридина — и медленно действующего осадителя — тиоацетамида — обусловливает медленное формирование осадков сульфидов и способствует, таким образом, колич. осаждению микропримесей Pb, Cd и Bi в присутствии больших кол-в основных компонентов. Описаны способы очистки реактивов и фильтров, применяемых в процессе концентрирования микропримесей.
Р. Моторкина

28497. **Определение карбидов в нержавеющей стали методом электролиза. Шапиро М. М.**, Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 11, 1292—1294

Описаны условия наиболее полного выделения карбидов при электролитич. растворении нержавеющей стали. Электролиз проводят в течение 30—45 мин. при плотности тока 0,6—0,7 *А/см²*. В качестве электролита используют р-р 15%-ный по NaCl и 2,5%-ный по винной или лимонной к-те, а в качестве катода — Cu-пластинку, изогнутую по стенке ванны. Кол-во электролита на каждый образец стали длиной 50 *мм* и диам. 10 *мм* составляет 4 *л*. Выход по току (кол-во растворенной стали на единицу кол-ва электричества) при электролизе описанным методом больше, чем при электролизе методом Савериной (Физико-химические методы исследования металлов. ЦНИИТМАШ, Машгиз, 1950, стр. 168—181), что приводит к сокращению продолжительности электролиза, а следовательно и к наиболее благоприятному протеканию процесса электролиза (длительный электролиз всегда приводит к изменению карбидного осадка за счет побочных р-ций).
Р. Моторкина

28498. **Сравнение соляной и серной кислот как растворителей при определении азота в железе и стали. Икэгами, Нагаока, Ямасаки** (Тэцу то хаганэ, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1957, **43**, № 9, 951—953 (японск.)

Установлено, что образцы железа и стали растворяются в HCl быстрее, чем в H_2SO_4, при содержании в образцах $< 0,1\%$ C. При содержании $> 0,1\%$ C, наоборот, образцы растворяются быстрее в H_2SO_4, чем в HCl. Результаты определения N, полученные при использовании в качестве р-рителей HCl и H_2SO_4, совпадают между собой при содержании до 0,2% C. При содержании $> 0,2\%$ C для образцов, растворен-

ных в H_2SO_4, получаются несколько завышенные (на 0,001%) результаты, если определение N заканчивается титрованием. При фотометрич. определении N получаются совпадающие результаты во всех случаях, причем эти результаты близко подходят к данным титриметрич. метода, полученным при использовании HCl в качестве р-рителя. Ким Су Ен

28499. **Фотометрическое определение ванадия и титана в легированных сталях. Корошин, Гауч** (Fotometrično določanje vanadija in titana v plemenitih jeklih. Korošin Janez, Gautsch Otmar), Tehnika, 1957, **12**, № 12, Rud. i metalurg., 8, № 12, 287—290 (словенск.; рез. англ.)

Обсуждаются фотометрич. методы определения V и Ti в низколегированных Cr—W-сталях и высоколегированных Cr—Ni-сталях. Особое внимание обращается на вопросы, касающиеся мешающего влияния других элементов и составления калибровочных графиков. В качестве иллюстраций приводятся эксперим. данные. Резюме авторов

28500. **Влияние структуры сплава ВЛ7-45У на результаты спектрального анализа. Грикит И. А.**, Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 11, 1341—1346

Приведены результаты анализа различных проб жаропрочного сплава ВЛ7-45У, отличающихся одна от другой условиями отливки и термич. обработки. Спектр возбуждали в конденсированной искре по схеме Райского при емк. 0,01 *μф* и самоиндукции 0,01 *мгн* с постоянным угольным электродом. Аналитич. линии (в А): Cr 2853,2 — Ni 2863,7, W 2397,0 — Ni 2392,5/1, Fe 2399,2 — Ni 2392,5/1, Mn 2558,5 — Ni 2583,9, Si 2516,1 — Ni 2583,9. В пробах, отлитых в землю, найдены более высокие конц-ии W, Cr и Fe, чем в пробах, отлитых в кокиль. Применение более жесткого разряда ($L = 0$) с угольным и Cu-электродами также не приводит к совпадению конц-ий у проб, прошедших различные литейную и термич. обработки. Только Cu-электрод со сферой радиуса 1 *мм* устраняет это различие. Для выяснения причин указанного различия произвели обыскривание в атмосфере Ar. Процесс обыскривания в Ar развивается медленнее, чем в воздухе, что связано с расширением пятна обыскривания из-за отсутствия окислов. Металлографич. исследованием установлено наличие менее крупных зерен и менее крупных карбидных выделений на границе зерен в пробах, отлитых в кокиль, по сравнению с пробами, отлитыми в землю. В процессе обыскривания как в воздухе, так и в Ar в-во расходуется быстрее по границам зерен и из междендритных пространств, что особенно сильно выражено у крупнозернистых сплавов, отлитых в землю. Более мелкозернистый кокильный сплав не обнаруживает селективности обыскривания. Следовательно, влияние структуры сплава не объясняется только процессами окисления. При применении Cu-электрода с малым радиусом кривизны быстрее заканчивается процесс обыскривания и наступает разрушение всех компонентов структуры вследствие ограничения пятна обыскривания слоем окислов. Г. Кибисов

28501. **Спектральный метод определения железа, марганца, магния, кремния и свинца в мельхиоре марки МН-19. Волкогон Г. М., Смирнова Г. Д., Рогов В. И.**, Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 11, 1337—1338

Спектры возбуждают в дуговом разряде переменного тока с верхним угольным электродом и фотографируют на среднем кварцевом спектрографе. Аналитич. линии (в А): Si 2881,0; Pb 2833,0; Mg 2779,3 и общая линия сравнения Cu 2883,06; Fe 3075,7; Mn 2933,06 и общая линия сравнения Cu 3073,8. Продолжительность анализа одной пробы $\leqslant$ 45 мин. Г. Кибисов

28502. **Простой метод выделения титана, ниобия и тантала из твердых сплавов. Ласнер, Вейссер** (Einfache Methode zur Abtrennung von Titan, Niob und Tantal aus Hartmetallen. Lassner E., Weisser H.), Z. analyt. Chem., 1957, **157**, № 5, 343-345 (нем.)

Описан метод выделения Ti, Nb и Ta из твердых сплавов на основе WC — TiC — Co и WC — TiC — TaC(NbC) — Co осаждением аммиаком. Соосаждение незначительных кол-в W, Fe и Co предотвращают добавлением комплексона III и глицерина. 0,5 *г* анализируемого образца обрабатывают азотной к-той (уд. в. 1,74), разбавляют водой, добавляют 10 *мл* глицерина, 150 *мл* 25%-ного NH_4OH, 150 *мл* воды, 1 *г* комплексона III, кипятят 5 мин., осадок отфильтровывают через плотный фильтр, прокаливают при 1000° и взвешивают. Относительная ошибка определения не превышает ± 1%. Р. Моторкина

28503. **Спектральный анализ цинка высокой чистоты с применением вакуумной сублимации. Шварц Д. М., Капорский Л. Н.**, Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 11, 1309—1313

Перед анализом производят обогащение примесей Cu, Sn, Sb, Bi и Pb методом, основанным на различии упругости паров Zn и указанных примесей. Навеску цинка 4—5 *г* помещают в ампулу из жаростойкого стекла с водяным холодильником и создают вакуум $3—5 \cdot 10^{-2}$ *мм* рт. ст. При нагревании ампулы в печи при 500° Zn возгоняется и конденсируется на холодильнике, а на дне ампулы образуется остаток в виде пленок ZnO, в которых концентрируются примеси Cu, Bi, Fe, Al, Sb, Sn, Ni, Pb. Продолжительность возгонки 2 часа. Исследована зависимость продолжительности возгонки от т-ры и веса остатка. При помощи радиоактивных изотопов установлено, что в остатке концентрируется 80—90% Sn и Sb и 90—98% Fe и Co. Эталоны готовят синтетически сплавлением Zn с примесями или в виде порошков внесением р-ров солей примесей в р-р $Zn(NO_3)_2$. Литые эталоны анализируют химически и корректируют по эталонам — порошкам. Остаток из ампулы взвешивают и помещают в канал угольного электрода диам. 4 *мм* и глубиной 3 *мм*. Верхний электрод также угольный. Торцы электродов для очистки прокаливают током в 250—300 *а*. Спектр возбуждают в дуге постоянного тока при 7 *а* с промежутком в 4 *мм* при включении угля с пробой анодом. Экспозиция 40 сек. обеспечивает полное испарение в-ва. Спектры фотографируют на среднем спектрографе на пластинках «спектральные», тип II, чувствительностью 16 ед. ГОСТ. Анализ ведут по твердым градуировочным графикам в координатах ΔS, $\lg C$. Вероятная ошибка анализа 20—25%. Вследствие незначительного различия в упругости паров Zn и Cd кадмий определяют без предварительного обогащения по линии 2288,0 А с чувствительностью $1—2 \cdot 10^{-5}$%. Кусочки металла помещают в канал электрода. Спектр возбуждают в дуге переменного тока при 9 *а*. Пластинки «спектральные», тип III. Г. Кибисов

28504. **Систематический анализ алюминиевых сплавов с применением метода хроматографии на колонке с целлюлозой. Сообщение II. Количественный анализ. Вентурелло, Ге** (Analisi sistematica di leghe di alluminio mediante cromatografia di eluzione da colonne di cellulosa. Nota II. Analisi quantitativa. Venturello Giovanni, Ghe Anna Maria), Ann. chimica, 1957, **47**, № 7-8, 919—928 (итал.)

Предварительное разделение наиболее важных компонентов Al-сплавов (Mn, Mg, Cu, Fe, Zn, Ni и Cr) производят хроматографич. методом, описанным в сообщении I (РЖХим, 1958, 24874). 0,25 *г* пробы растворяют при нагревании на песчаной бане в 6—7 *мл* HCl (1 : 1) и р-р разбавляют соляной к-той (1 : 1)

до 10 *мл*. Для хроматографирования используют 0,4 *мл* полученного р-ра. Для определения Mn к соответствующему элюату прибавляют 0,2 *мл* конц. HNO_3, 0,2 *мл* H_2SO_4 (1 : 50), 0,2 *мл* конц. H_3PO_4, 4 капли 0,1 н. $AgNO_3$ и 0,5 *г* $(NH_4)_2S_2O_8$, нагревают 20 мин. при 70—80° и фотометрируют при 530 *mμ*. Для определения Ni к соответствующему элюату прибавляют 2 *мл* HCl (1 : 20), 1 *мл* аммиачного р-ра цитрата аммония (2 *г* цитрата аммония растворяют в 10 *мл* воды и к р-ру прибавляют 10 *мл* NH_4OH, 1 : 1), 1 *мл* бромной воды (1,5 *мл* Br в 100 *мл* воды при 60°), 1,7 *мл* NH_4OH (1 : 10) до обесцвечивания р-ра от Br, а затем еще 0,3 *мл* NH_4OH (1 : 10) до pH 9—10, 1%-ный р-р диметилглиоксима в разб. C_2H_5OH (4 : 1) и фотометрируют при 530 *mμ*. Для определения Mg соответствующий элюат нагревают 5 мин. при 80—90°, прибавляют 10 *мл* диоксана, 5 *мл* 5%-ного р-ра желатины, 4 *мл* 0,01%-ного спирт. р-ра хинализарина и 15 *мл* 5%-ного р-ра KOH, разбавляют водой до 50 *мл* и фотометрируют при 644—700 *mμ*. Для определения Cr соответствующий элюат кипятят 2 часа с 0,5 *г* Na_2O_2, поддерживая общий объем р-ра постоянным прибавлением воды до 25 *мл*, затем р-р упаривают до 20 *мл*, выдерживают 7—8 час. (pH р-ра ~10—11), подкисляют с помощью 0,5 *мл* 6 н. H_2SO_4 до pH ~ 2—3, прибавляют 2—3 *мл* реактива (смесь 1 *мл* 6 н. H_2SO_4 с 1 *мл* 0,5%-ного ацетонового р-ра дифенилкарбазида), разбавляют водой до определенного объема и фотометрируют при 644—700 *mμ*. Для определения Cu к соответствующему элюату прибавляют 8 *мл* NH_4OH (1 : 9) до pH ~ 9—10, 0,5 *мл* CH_3COOH (1 : 1) до pH ~ 5, 1 *мл* 2%-ного р-ра желатины, 6 *мл* теплой (80—90°) воды и 1 *мл* 0,1%-ного спирт. р-ра рубеановодородной к-ты, разбавляют водой до 90 *мл*, добавляют 1 *мл* C_2H_5OH, 1 *мл* 2%-ного р-ра желатины и фотометрируют при 644—700 *mμ*. Для определения Zn соответствующий элюат разбавляют ацетилацетоном до 25 *мл*, из 5 *мл* полученного р-ра извлекают Zn и Fe взбалтыванием с 8 *мл* 0,11 н. HCl, к водн. слою прибавляют 3 *мл* HCl (1 : 9), 10 *мл* 6%-ного р-ра купферона, извлекают Fe с помощью 40 *мл* эфира, к водн. слою прибавляют 30 *мл* 0,5 *M* CH_3COONa и 30 *мл* буферного р-ра с pH ~ 5,5—5,7 (15 капель 12,5%-ного р-ра NH_4OH + 1,5 *мл* 5%-ного р-ра оксалата аммония + 15 *мл* 5%-ного р-ра KCN + + 35 *мл* 1 н. HCl + 235 *мл* 5%-ного р-ра CH_3COONa + + 120 *мл* 50%-ного р-ра $Na_2S_2O_3$ + вода до 500 *мл*), производят 10—12-кратное экстрагирование с помощью 10 *мл* CCl_4 до полного обесцвечивания водн. слоя, извлекают Zn из водн. слоя с помощью 5 *мл* 0,002%-ного р-ра дитизона в CCl_4 и 3—4 *мл* чистого CCl_4 и фотометрируют слой CCl_4 с зеленым светофильтром. Для определения Fe 5 *мл* соответствующего элюата разбавляют ацетилацетоном до 25 *мл*, прибавляют 8 *мл* 0,1 н. HCl, 10 *мл* 50%-ного р-ра KNSC, 20 *мл* эфира, взбалтывают, водн. слой еще раз взбалтывают с 20 *мл* эфира, эфирные экстракты разбавляют эфиром до 95 *мл* и через 45 мин. с момента прибавления KSCN фотометрируют при 509 *mμ*. Ошибка определения всех указанных элементов колеблется от ± 0,02 до ± 0,04%. Н. Туркевич

28505. **Спектральный анализ сплавов на основе титана.** **М о и с е е в а К. А., С у х е н к о К. А., М л а д е н ц е в а С. И., А к с е н о в а А. В.,** Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 11, 1316

Спектры возбуждают в высоковольтной конденсированной искре от генератора ИГ-2, включенного по сложной схеме. Искровой промежуток 2 *мм*, емк. 0,01 *μф*, самоиндукция 0,01 *мгн*, продолжительность обжига 1,5 мин., верхний электрод угольный, заточенный на полусферу. Аналитич. линии (в A): Al 3961,5 — Ti 3989,7, Al 3092,7 — Ti 3048,7, Cr 2843,2 — Ti 2841,9. Fe 2599,40 — Ti 2555,99, Si 2881,5 — Ti 2901,9 или Ti 2841,9. Спектры Si возбуждают в дуговом разряде переменного тока при 6 *а* с дуговым промежутком 1,5 *мм*; продолжительность обжига 5 сек. Спектры фотографируют на среднем спектрографе. Различие в структуре литых и кованых образцов на результаты анализа не влияет. Г. Кибисов

28506. **Спектрально-аналитическое определение примесей в титане.** **Ф и л и м о н о в Л. Н., Э с с е н А. И., З а х а р о в а З. А.,** Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 11, 1313—1315

Пробу Ti в виде мелких стружек или крупинок окисляют в Pt-чашке при 1100° в течение 1—2 час. Полученный тонкий порошок TiO_2 смешивают с CuO в соотношении 1 : 1 и прессуют в брикеты диам. 6 *мм* и весом 0,5 *г*. Для приготовления эталонов металлич. Cu, Ni, Co, Fe, Mn и Mg растворяют в HNO_3, р-р выпаривают и полученные соли прокаливают при 600°. Остальные элементы (Si, W, Al, Cr, Mo, V, Nb, Ti) смешивают в виде окислов. Общую смесь растирают и прессуют. Брикет помещают в небольшое углубление нижнего угольного электрода (катод) и с верхним Cu-электродом зажигают дугу постоянного тока при 5,8 *а*. После частичного расплавления брикета дугу гасят и быстро зажигают вновь. Через 25 сек. брикет расплавляется, и с этого момента начинают экспозицию. Для предотвращения роста капли на конце верхнего электрода брикет расплавляют при максим. дуговом промежутке. Спектры фотографируют на спектрографе фирмы Дитерт с дифракционной решеткой без конденсора на пленку для звукозаписи ЗТ-6. Градуировочные графики строят в координатах $\lg I_л/I_ф$, $\lg C$ или ΔS, $\lg C$. Определяемая конц-ия примесей 0,01—0,2%. Для Mg, Mn, Cr, Fe и Si линиями сравнения служат линии Ti, для остальных элементов — фон. Определение < 0,04% Fe и Si ненадежно. Вследствие большого числа определяемых компонентов спектры снимают при трех экспозициях: 30, 90 и 120 сек.; при экспозиции 90 сек. на щель ставят ослабитель. Средняя ошибка анализа для конц-ии 0,1% составляет 3—12%. Г. Кибисов

28507. **Количественное определение примеси кремния и фосфора в двуокиси титана методом спектрального анализа.** **А т р о ш е н к о М. П., К о з ы р е в а М. С.,** Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 11, 1317—1320

Спектры возбуждают в дуговом разряде переменного тока и фотографируют на среднем спектрографе. Эталоны изготовляют смешением порошков TiO_2, SiO_2 и $(NH_4)_2HPO_3$; загрязнение основы устанавливают по методу добавок. P определяют по графику в координатах *S*, $\lg C$ по линии P 2553,2 A при силе тока 20 *а*. Для конц-ий P 0,01—0,1% в дуге сжигают 3 навески пробы по 8,0 *мг* при экспозиции 3 × 100 сек.; используют угольный электрод с отверстием диам. 4,4 и глубиной 8 *мм*. Для конц-ий P 0,13—1% применяют угольный электрод с отверстием диам. 3 и глубиной 6,5 *мм*; экспозиция 60 сек. Верхний электрод заточен на плоскость; фотопластинки диапозитивные; дуговой промежуток 2 *мм*; ширина щели 0,02 *мм*; освещение трехлинзовое; промежуточная диафрагма 1 *мм*. Для определения 0,01—1% Si пробу смешивают для стабилизации испарения с закисью Ni и углем в соотношении 2 : 1 : 1. Аналитич. линии: Si 2514,3 — Ni 2540 A; градуировочный график строят в координатах ΔS, $\lg C$. Навеску 30 *мг* испаряют полностью при токе 11 *а* из канала электрода, имеющего шейку диам. 2,2 *мм*; глубина канала 4,5, диам. 3,9 *мм*. Средняя ошибка определения ± 8%. Г. Кибисов

28508. **К анализу ильменита.** **В а к а м а ц у (W a k a m a t s u S.),** Тэцу то хаганэ, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1957, 43, № 9, 886—887 (японск.)

Анализируемую пробу сплавляют с NaOH или со смесью $NaOH + Na_2O_2$ и отделяют Fe и Ti от Sc, Al, V и Cr обычными методами. Подробно описаны обычные методики определения TiO_2, SiO_2, Al_2O_3, V_2O_5 и Cr_2O_3. Fe определяют титрованием восстановленного Fe^{2+} р-ром NH_4VO_3. Ким Су Ен

28509. **Статистическое изучение спектрального определения SiO_2 и Al_2O_3. Войнович, Вильна** (Étude statistique du dosage de SiO_2 et Al_2O_3 par spectrographie. Voinovitch I. A., Vilnat m-me), Bull. Soc. franç. céram., 1957, № 36, 83—108 (франц.; рез. англ., нем.)

Для исследования точности и воспроизводимости результатов определения SiO_2 и Al_2O_3 в алюмосиликатах приготовлено по 50 проб огнеупорного кирпича, обожженной глины и смеси окислов. При возбуждении спектра в дуге постоянного тока снято 393 спектра. Для сравнения кирпич и глина были анализированы 21 раз хим. методом. Для спектрального анализа среднюю пробу сушат, растирают и просеивают, затем 3—5 *г* пробы обжигают в течение 1 часа при 1100°. Навеску 50 *мг*, взвешенную с точностью до 0,1 *мг*, перемешивают в тиглях из стекла пирекс с 2,5 *г* Ni-пудры, 2,5 *г* графита и 12,5 *мг* борной к-ты. Угольные электроды имеют кратер анода размером 3 × 4 *мм*; дуговой промежуток 2 *мм*, сила тока 10 *а*, спектрограф Z3 de Jobin et Yvon с кварцевой оптикой и логарифмич. 6-ступенчатым сектором. Аналитич. линий: Si 2528 — Ni 2540 и Al 3092 — Ni 3145 А. Установлено, что спектральный метод по своей точности и воспроизводимости очень близок к хим. методам. Расхождение между результатами хим. анализа, напр. глины, полученными в различных лабораториях, больше, чем расхождение между результатами спектрального и хим. анализов, полученными авторами. Продолжительность 5 определений Si и Al составляет 10—11 час. (продолжительность хим. анализа 3—3,5 дня). Т. Гуревич

28510 Д. **Определение таллия в виде комплексного соединения тетрароданодиамминхромиата таллия. Мирзоева Т. Р.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Азерб. ун-т, Баку, 1957

28511 Д. **Некоторые особенности спектрального определения углерода, серы и фосфора в металлических сплавах и сварных швах. Демьянчук А. С.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Гос. оптич. ин-т, б. м., 1957

28512 С. **Методы анализа минералов. Определение свинца, меди и цинка в железосодержащих минералах. Весовой и электролитический методы** (Metodi di analisi chimica dei minerali. Determinazione del piombo, del rame e dello zinco nei minerali di ferro. Motodo gravimetrico ed elettrolitico). Итал. стандарт, 3869; 1957 (итал.)

28513 С. **Методы анализа минералов. Определение свинца, меди и цинка в железосодержащих минералах. Электролитический и весовой методы быстрого анализа** (Metodi di analisi chimica dei minerali. Determinazione del piombo, del rame e dello zinco nei minerali di ferro. Metodo elettrolitico e gravimetrico per analisi correnti). Итал. стандарт, 3870; 1957 (итал.)

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *Н. А. Фукс*

28514. **2,2-диметоксипропан как осушитель при приготовлении образцов для получения инфракрасных спектров. Эрли** (2,2-dimethoxyprorane as a drying agent for preparation of infrared samples. Erley D. S.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 10, 1564 (англ.)

Слабые к-ты или в-ва, стабильные в среде слабых к-т, осушают добавлением 2,2-диметоксипропана (I). Установлено, что 96% воды реагирует в смеси с I при 30° в мол. отношении 1 : 1 с образованием метанола и ацетона, которые испаряются при небольшом нагревании или в вакууме. Этот осушитель применим и для очень гигроскопичных в-в, которые смешивают с I и маслом Нуйол, затем мелко размельчают, после чего безводн. образец пригоден для получения ИК-спектров. И. Демиденкова

28515. **Скоростные методы микроэлементарного анализа. Сообщение 14. Микроопределение углерода и водорода во фторорганических соединениях. Гельман Н. Э., Коршун М. О., Шевелева Н. С.** Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 4, 526—533 (рез. англ.)

Для колич. микроопределения С и Н в фторорганич. соединениях навеску в-ва быстро пиролитически разлагают при 900° в кварцевой пробирке, наполненной MgO и помещенной в кварцевую трубку для сожжения. При этом фтор полностью удерживается MgO, а продукты пиролиза превращают в CO_2 и H_2O, улавливают и определяют, как обычно. Метод применим для определения С и Н в фтороргани. соединениях, содержащих также N, галоиды, S, B, P, Si и металлы, не образующие трудноразложимых карбонатов. Пользуясь одним из вариантов метода в в-вах, содержащих С, Н, О, N и F, можно одновременно с С и Н ориентировочно определять также и F. Сообщение 13 см. РЖХим, 1957, 77415. Д. Васкевич

28516. **Автоматическое сожжение навески или применение бунзеновской горелки в быстром методе определения серы поглощением серебром. Как, Грим** (Automatic ignition of the sample vs. use of the Bunsen burner in the rapid silver absorbent method for sulfur. Kuck J. A., Grim Elizabeth C.), Mikrochim. acta, 1957, № 3-4, 361—367 (англ.; рез. нем., франц.)

При быстром определении S в органич. в-вах ранее опубликованным авторами (РЖХим, 1955, 3988) методом сожжения и поглощения SO_3 серебром, нагревание навески осуществлялось горелкой Бунзена, передвигаемой рукой, и автоматич. трехсекционной неподвижной электропечью. Серии параллельных анализов чистых контрольных в-в показали, что оба способа сожжения дают результаты, очень близкие к теории и отличающиеся одинаково хорошей воспроизводимостью. Однако сравнение статистически обработанных данных выявляет незначительное преимущество автоматич. сожжения обеспечивающего несколько большую точность результатов. Е. Терентьева

28517. **К диенометрии с помощью *n*-бензохинона. Лора-Тамайо** (Neue Beiträge zur Dienometrie mit *p*-Benzochinon. Lora-Tamayo M.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1954, 56, № 10, 790—793 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

28518. **Способ калибровки эталонной шкалы для колориметрического определения ацетилена. Корш М. П.**, Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 11, 1299—1300

Для колориметрич. определения C_2H_2 в виде ацетилида Cu рекомендуется применять искусств. шкалы эталонов 3 видов в зависимости от оттенка окраски колл. р-ра ацетилида Cu: красно-фиолетовую шкалу готовят из р-ров, содержащих в 100 *мл* 20 *г* $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и 10 *г* $Cr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; добавлением в каждую пробирку этой шкалы 1—2 капель фиолетовых чернил получают фиолетовую шкалу; в этало-

них красно-коричневой шкалы содержится избыток Co. Для калибрования искусств. шкал отмеренное кол-во C_2H_2 (1 *мл*) адсорбируют 100 *мл* поглотительного р-ра и полученный р-р ацетилида Cu разбавляют поглотительным р-ром для получения эталонов. Рекомендуются следующие поглотительные р-ры, стабилизирующие эталоны. 1. К 10 *мл* воды добавляют 2 *г* $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 8 *мл* 25%-ного р-ра NH_4OH и ~ 6 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ до обесцвечивания р-ра, разбавляют водой до 50—60 *мл*, добавляют 10 *мл* 5%-ного р-ра желатины и разбавляют водой до 100 *мл*. 2. 0,5 *мл* $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ растворяют в 20 *мл* воды, добавляют точно 0,5 *г* NH_3, 2,25 *г* $NH_2OH \cdot HCl$, 4,5 *мл* 2%-ного р-ра желатины, 33 *мл* C_2H_5OH и разбавляют водой до 100 *мл*. 3. Спирт. реактив, содержащий 10 *мл* 5%-ного р-ра желатины в 100 *мл* обычного поглотительного р-ра.
Н. Чудинова

28519. **Разделение некоторых нелетучих органических алифатических карбоновых кислот. Камп, Кноп** (Het scheiden van enkele niet-vluchtige alifatische carbonzuren. Kamp W., Knop C. J.), Pharmac. weekbl., 1957, 92, № 20, 699—703 (гол.; рез. англ.)

Методом ионообменной хроматографии (на анионите дауэкс 1Х2, 100—200 меш) осуществлено разделение щавелевой (I), лимонной (II), винной (III) и молочной (IV) к-т. Для разделения I, II и III анализируемый р-р вносят в верхнюю часть колонки анионита в Cl-форме; отбирают первые 400 *мл* элюата, полученного при элюировании р-ром HCl с pH 1,5. Элюат выпаривают, остаток растворяют в воде и вносят р-р в колонку с анионитом в боратной форме. К-ты элюируют боратным буферным р-ром А (0,16 *M* по $NaNO_3$, 0,0013 *M* по $Na_2B_4O_7$, 0,3 *M* по H_3BO_3) с pH 6,15. Первой элюируется III, затем II, I элюируют при помощи воды, подкисленной HCl. При анализе смесей I, II, III и IV, I выделяют на анионите в Cl-форме элюированием р-ром HCl с pH 1,5, IV—на анионите в боратной форме элюированием р-ром А, в котором конц-ия $NaNO_3$ уменьшена вдвое. Для выделения II и III применяют р-р А. Содержание к-т определяют титрованием р-ром $KMnO_4$ или каким-либо иным подходящим методом.
Т. Леви

28520. **Определение воды в уксусной кислоте уксусным ангидридом и анилином. Дас** (Determination of water in acetic acid with acetic anhydride and aniline. Das Mihir Nath), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 3, 248—250 (англ.)

Предложен способ определения воды в уксусной к-те (I), основанный на р-ции воды с избытком уксусного ангидрида (II) (0,1—0,2 *M* р-р в I). Реакция катализируется $HClO_4$, добавленной к I (0,001 н.). Гидролиз протекает в ~ 10 мин. Не подвергшийся гидролизу II взаимодействует с анилином (0,1—0,2 *M* р-р в безводн. I), избыток которого оттитровывают 0,1 н. $HClO_4$ в лед. I в присутствии метилового фиолетового (0,2% р-р в лед. I). Титруют до исчезновения фиолетового оттенка. Максим. отклонения от 1,04 до −0,87%.
М. Виталина

28521. **Исследование с солями двухвалентного хрома. Часть II. Восстановление красителей сульфатом двухвалентного хрома. Тандон, Мехротра** (Studies in bivalent chromium salts. Part II. Reduction of dye-stuffs with chromous sulphate. Tandon J. P., Mehrotra R. C.), Z. analyt. Chem., 1957, 158, № 3, 189—192 (англ.)

При помощи р-ра $CrSO_4$ можно успешно титровать метиленовый голубой, индиго, кристаллич. фиолетовый, эозин, малахитовый зеленый фуксин и оранжевый G. Метод дает такие же точные результаты, как метод с $TiCl_3$. Однако $CrSO_4$ восстанавливает красители более легко, чем $TiCl_3$. Часть I см. РЖХим, 1958, 28382.
М. Иванютин

28522. **Определение сорбита. Адкок** (The determination of sorbitol. Adcock L. H.), Analyst, 1957, 82, № 975, 427—434 (англ.)

Предложен метод определения сорбита (I) в препаратах и биологич. материалах, содержащих углеводы и моноангидриды I, препятствующие определению I с помощью KJO_4. Углеводы окисляют в щел. среде, образующиеся к-ты отделяют в колонке с ионообменными смолами. Зео-Карб 225 и Де-Ацидит FF. От моноангидридов I и других примесей, окисляющихся KJO_4, отделяют I хроматографией на бумаге. Для определения 100—400 γ I окисляют KJO_4 в кислой среде (H_2SO_4) при 100°, прибавляют KJ и титруют выделившийся J_2 тиосульфатом. Для определения 10—50 γ I обрабатывают смесью $NaJO_4 + NaHCO_3$, затем р-ром PbS_2O_8, центрифугируют, к аликвотной части р-ра прибавляют хромотроповую к-ту и $SnCl_2$, образующие окраску с выделившимся CH_2O, центрифугируют и колориметрируют при 570 *мμ*. Приведены примеры определения I в крови, моче, препаратах для диабетиков. В этом случае колориметрируют в 1-*см* микрокювете емк. 0,5 *мл*.
Д. Васкевич

28523. **Полярографическое определение 5-пиримидинилдисульфидов. Лути, Ламб** (Polarographic detection of 5-pyrimidinyl disulfides. Luthy Nydia G., Lamb Bertha), Analyt. Chem., 1957, 29, № 10, 1454—1456 (англ.)

Исследовано полярографич. восстановление ди-(2,4-диокси-6-метилпиримидин-5-ил)- дисульфид-(6-метилурацил-5-дисульфида) на фоне 0,1 *M* р-ра KOH с насыщ. к. э. В условиях опыта кетонная и энольная формы находятся в равновесии. Обнаружено несколько ступеней восстановления; наиболее четкие из них: $E_{1/2}$ = −0,1; −0,25 и −0,58 *в*. Рекомендуется пользоваться $E_{1/2}$ = −0,58 *в*. Метод применен для конц-ий $1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-4}$ *M*, в этом интервале высота волны пропорциональна при конц-ии. При $E_{1/2}$ = = −0,25 *в* высота волны не зависит от конц-ии; волна при $E_{1/2}$ = −0,1 *в* характерна для пиримидинового кольца. Волны в интервале от 0 до −0,1 *в* связаны с не содержащими серу производными урацила. Другие 5-пиримидинилдисульфиды ведут себя аналогично.
Д. Васкевич

28524. **Образование красящих веществ, производных пирилия, из никотина. Луис, Нидерль** (Pyrylium colors from nicotine. Luis P., Niederl J. B.), Mikrochim. acta, 1957, № 5, 724—725 (англ.; рез. нем., франц., исп.)

Изучено красящее в-во (I), образующееся при чувствительной цветной микрохим. р-ции на никотин (РЖХим, 1957, 27283). Элементарным анализом свободного основания I доказано, что I представляет собой пиридо-пирен, образующийся из никотина в результате окисления, причем промежуточным продуктом является какой-то дикетон. Продукт обработки основания конц. H_2SO_4 (сульфат пиридо-пирилия) обладает такими же хим. свойствами и характеристиками, как соли бензопирилия.
Т. Леви

28525 К. **Аналитический контроль в химическом производстве. Том. 5. Анализ органических продуктов. Полупродукты. Растворители** (Kontrola analityczna w przemyśle chemicznym. Praca zbiorowa. T. 5. Analiza produktów organicznych. Półprodukty. Rozpuszezalniki. Warszawa, PWT, 1957, 368 s., il., 60 zł) (польск.)

28526 К. **Качественные микрохимические реакции по органической химии. Учебн. пособие для студ. мед.**

ин-тов. Рево А. Я. М., Медгиз, 1957, 223 стр., илл., 4 р. 95 к.

См. также: Общие вопросы: Спектральный метод анализа 27609; магнетохимич. и кристаллографич. анализ ферромагнитных окислов с помощью дифракции электронов 27712; хроматографические методы 28113, 28307, 28583—28585; газовый анализ 28593—28596, 28612, 28613, 28615; экстракция 27823, 28005, 28218, 28601, 28602, 29058; радиометрическое определение Ca 27820; методы изотопного анализа вод 27821; опред. pH 28045; полярография 28073; кондуктометрич. и потенциометрич. титрование 28183, 28211; комплексные соед. 28189; ридохимич. методы 29212. Анализ неорганич. в-в: анализ вод 29213, 29215—29223; определение: органич. азота в подземных водах 28340, 28341; лития с помощью пламенной фотометрии 28344; силикатов 29521; анализ минералов 29523; анализ стекла 29587. Анализ органич. в-в: устройство для получения чистых органич. в-в 28598; полярографич. р-ция на белки 28078. Анализы: лекарств. препаратов 29862—29865; косметических мазей 30020, нефтей 30203, 30204, 30206, 30208—30210, 30217, 30218, шати-фуда 10879Бх; определение: N-сульфанилил-N′-*н*-бутилмочевины 29858, фенола 29859, в угольных золах 30131, цистина и цистеина 10812Бх, микроопред. первичных аминогрупп 10813Бх, глюкопротеидов в сыворотке крови 10816Бх, 10819Бх, сахаров 10826Бх, природных жиров 10829Бх, холина 10830Бх, липидов в сыворотке крови 10833Бх, холестерина в сыворотке крови 10834Бх, витамина A в маргарине 10835Бх, витамина B_1 в зерновых продуктах 10836Бх, витамина C 10838Бх, 10839Бх, витамина D 10840Бх, 17-оксикортикостероидов мочи 10842, микроопределение флавиновых соед. в животных тканях 10844Бх, адреналина и норадреналина 10845Бх; Mn в экстрактах тканей 10849Бх, гемоглобина 10852Бх, Ca в сыворотке крови 10857Бх, мочевины в крови 10858Бх; имидазолуксусной к-ты в моче 10861Бх; параоксипропиофенола в моче 10862Бх, мочевины в биол. материале 10863Бх, креатина в биологич. жидкостях 10865Бх, летучих жирных к-т 10867Бх, атропина 10874Бх, протовератрина 10877Бх, хлорофилла в свежих растениях 10880Бх.

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор *А. И. Сарахов*

28527. **Крутильные весы и методика их исследования.** Щедровицкий С. С., Флексер Л. А., Измерит. техника, 1957, № 3, 26—31

Применение крутильных весов в производственных условиях потребовало замены кварцевой нити на металлическую для повышения их стойкости к вибрациям и резким толчкам. Описан метод заделки концов металлич. нити, обеспечивающий постоянство и стабильность показаний. Указаны специфич. методы испытаний и проверки. Э. Финкель

28528. **Высокочастотный ионный источник с высоким выходом ионов для электростатического генератора.** Циленшек (Eine Hochfrequenz i onenquelle mit guter Ionenausbeute. Cilenšek E.), Repts. «J. Stefan» Inst., 1953, 1, 45—48 (нем.)

28529. **Электронные приборы, применяемые в ядерной спектроскопии.** Острем (Some electronic instruments used in nuclear spectroscopic investigations. Aström Björn), Arkiv fys., 1957, 12, № 3, 215—236 (англ.)

Подробно описаны 2 спектрометра импульсов: сцинтилляционный спектрометр электромагнитных колебаний и 50-канальный анализатор импульсов для измерения энергии α-частиц. А. Бабад-Захряпин

28530. **Спектрофотометр «CF4 Оптика».** Полли (Spettrofotometro CF4 optica. Polli Bruno), Metallurgia ital., 1957, 49, № 6, 462—464 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Описан спектрофотометр с монохроматором в виде решетки, с электронной стабилизацией питания, 2-лучевым регистрирующим устройством и спец. приспособлением для работы в ближней ИК-области. Л. Розенштейн

28531. **Спектрометры с прямым отсчетом. Описание и применение некоторых новых приборов.** Монно (Spectromètres a lecture directe. Description et applications de quelques appareils récents. Monnot G. A.), Techn. mod., 1956, 48, № 10, 489—496 (франц.)

Описаны конструкции, условия эксплуатации и возможности применения приборов: кварцевого спектрографа Хильгера «Медиум» (средняя дисперсия в области 2000—3400А равна 10А/*мм*), спектрографа с решеткой «полихроматора» ($R = 3$ *м*, 600 штрихов на 1 *мм*, дисперсия для спектра первого порядка 5,9 А/*мм*) и спектрометра фирмы Jarrel Ash с решеткой $R = 1{,}5$ *м*, 6180 штрихов на 1 *мм*, с дисперсией в первом порядке 5,4 А в области 2100—4600А. Л. Розенштейн

28532. **Уменьшенная шкала для дополнительной записи спектра в инфракрасной области.**Ститт, Бейли (Reduced-scale auxiliary recording of infrared spectra. Stitt Fred, Bailey Glen F.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 10, 1557—1558 (англ.)

Описано устройство, позволяющее получать ИК-спектры в масштабе, уменьшенном по сравнению с обычной записью. К самописцу добавлена шкала пропускания длиной 5 *см*; шкала длин волн составляет 1,25 *см*/μ; при этом можно производить одновременно запись и на самописце спектрофотометра с обычной шкалой. Спектр записывают на стандартные карточки в координатах пропускание — длина волны. И. Демиденкова

28533. **Эталоны длин волн для калибровки призм спектрометров.** Плайлер, Блейн, Новак (Reference wavelengths for calibrating prism spectrometers. Plyler Earle K., Blaine L. R., Nowak Matthew), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1957, 58, № 4, 195—200 (англ.)

Приведены кривые поглощения полистирола, 1,2,4-трихлорбензола, толуола, дидимового стекла и вращательной структуры полосы метана 3,3 μ. Спектры охватывают область 0,6—24 μ. Наибольшее число полос лежит в области 3—6 μ. Значения длин волн калибровочных полос поглощения сведены в таблицы. В. Лыгин

28534. **Об условиях работы и применениях регистрирующих спектрометров.** Гийо (Sur les conditions d'emploi et les applications des spectrometres enregistreures. Guillot M.), Techn. pharmac., 1957, 4, № 9, conférence (франц.)

Даны рекомендации для выбора прибора и приведен обзор регистрирующих спектрометров.

Л. Розенштейн

28535. **Одновременное измерение поглощения и испускания света за ударной волной. Харшбаргер** (Simultaneous light-absorption and emission measurements behind a skoch wave. Harshbarger F.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 6, 1261 (англ.)

Свет Хе-лампы (продолжительность вспышки ~ 400 μсек.) модулируется с частотой ~ 10 *Мгц* с помощью ячейки Керра, заполненной нитробензолом, и пересекает ударную трубку в момент прохождения ударной волны в месте пересечения. Фотоумножитель воспринимает одновременно свет лампы, частично поглощенный реагентами, а также свет, излучаемый реагирующей смесью. Осциллограф, соединенный с фотоумножителем, регистрирует сигнал, переменная составляющая которого соответствует поглощению, а постоянная — испусканию. Метод применен к исследованию разложения ацетилена.

Р. Васильев

28536. **Комплект приспособлений к современной электронодифракционной аппаратуре. Иобин** (Ausrüstung und Einsatzmöglichkeiten einer modernen Elektronenbeugungsanlage. Jobin F.), Chem. Rundschau, 1957, 10, № 18, 408—410 (нем.)

Описан набор дифракционных камер (ДК) для электронографа (Э) фирмы Трюб, Таубер и Ко (Цюрих). ДК со шлюзом позволяет менять объекты во время съемки без нарушения вакуума в Э. Набор цанг-объектодержателей позволяет снимать последовательно 6 или одновременно 2 образца. Предусмотрена возможность перемещения образца в плоскости во время съемки для выбора нужного участка. ДК снабжена 2-й электронной пушкой (ускоряющее напряжение 3 *кв*) для компенсации поверхностного заряда на образцах-изоляторах и ионной пушкой (ускоряющее напряжение 1—4 и 10—40 *кв*) для травления поверхности объекта. ДК с нагревателем и охлаждающей системой позволяет проводить исследования до 900° с любой охлаждающей жидкостью. Съемка ведется через щель на движущуюся пленку. Спец. ДК может быть использована для получения конденсированных пленок и для проведения их оптич. и электрич. анализа. В комплект входит ДК для электронографии газовых молекул.

А. Лошманов

28537. **Двойной круговой сектор для электронографии. Такаги** (The double circular-disc sector used for electron diffraction. Takagi Mieko), Acta crystallogr., 1957, 10, № 11, 708—709 (англ.)

Предложены две конструкции дисковых секторов (С) для электронографии, в которых время экспозиции для рассеянных электронов пропорционально $\sim S$ и $\sim S^3$. Первый С выполнен из двух касающихся круговых секторов. Второй представляет собой два касающихся диска (в точках касания $S = 0$). Экспозиция в произвольной точке на окружности С пропорциональна углу ϑ_r между контуром окружности и касательной в точке $S = 0$. $\sin \vartheta_r = r / 2a$, где r — радиус-вектор, проведенный из точки $S = 0$ в точку на окружности С, a — радиус окружности С. При малых ϑ_r (1-й сектор) экспозиция пропорциональна $\sim S$, при больших ϑ_r (2-й сектор) $\sim S^3$. Приведены соображения о необходимой точности при изготовлении окружности С.

А. Бабад-Захряпин

28538. **Определение положения кристалла и счетчика для монокристального рентгеновского дифрактометра. Арндт, Филлипс** (On the determination of crystal and counter settings for a single-crystal X-ray diffractometer. Arndt U. W., Phillips D. C.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 8, 508—510 (англ.)

Сконструирован простой механич. вычислитель углов ω, φ и ϑ, определяющих положение кристалла и счетчика при измерении интегральных интенсивностей в трехкружном однокристальном дифрактометре, в котором движение счетчика происходит в одной плоскости. Показано, что измерение интегральной интенсивности этим методом равно точности, получаемой методом колеблющегося кристалла.

А. Бабад-Захряпин

28539. **Рентгеновский микроанализатор с электронным зондом. Беркс, Брукс** (Electron probe X-ray microanalyzer. Birks L. S., Brooks E. J.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 9, 709—712 (англ.)

Сконструирован микроанализатор (М) для проведения рентгеновских спектрохим. анализов металлич. и неметаллич. объектов. Анализирующий электронный пучок (зонд) сечением 1—3 μ (при напряжении 20—30 *кв* и силе тока < 0,1 *а*) создается обычной электронной пушкой и фокусируется двумя магнитными линзами на поверхность исследуемого объекта. Объектодержатель имеет 2 степени свободы. Для удобства юстировки образца относительно пучка используется микроскопич. устройство с осветителем. Для питания М применены стандартные приборы. Сформулированы условия стабильной работы М. Рентгеновские спектры, получаемые в М, анализируются при помощи спектрометра с изогнутым кристаллом. Для проведения анализов неметаллич. объектов необходимо предварительное напыление на его поверхность пленки Mg или Cu. Работа М иллюстрируется примерами. Отмечено, что М может быть быстро переделан для целей микрографии, рентгено- и электронографии, а также теневой электронной микроскопии.

А. Бабад-Захряпин

28540. **Прибор для механического определения межплоскостных расстояний решетки. Кголь Франтишек,** Кристаллография, 1957, 2, № 5, 604—608

Описанный прибор основан на возможности отображения ур-ния Вульфа — Брегга прямоугольным треугольником, при этом гипотенуза равна d, а катет, противолежащий углу ϑ, λ/2. На плите прибора укреплен рычаг, вращающийся вокруг оси. На плите же нанесены 2 серии параллельных прямых, отстоящих от оси на расстояниях, соответствующих значениям λ/2 для Mo, Cu, Co, Fe, Cr. Линии одной серии нанесены в масштабе 1 А = 1 *дм*, другой — в масштабе 1 А = = 1 *мм*. Коаксиально с осью располагается цилиндрич. держатель, в который вкладывается дебаеграмма, полученная в цилиндрич. камере. На рычаге укреплен визир, с помощью которого рычаг устанавливается на дебаевскую линию, образуя угол ϑ с прямыми, отображающими длины волн. Величины d прочитываются по шкале, нанесенной на рычаге, в точке пересечения с линией соответствующего значения λ. Значения d могут определяться и по рентгенограммам обратной съемки. Для этого служит спец. держатель плоских пленок, вспомогательная ось, серия прямых в масштабе 1 А = 1 *мм* для различных λ, а также нанесенная на плите окружность, центр которой совпадает со второй вспомогательной осью, а сама окружность проходит через первую ось. Непосредственно по рентгенограмме с помощью линий эталонного в-ва находят угол 180—2 ϑ. Пользуясь условием, что центральный угол вдвое больше соответствующего вписанного, находят положение рычага, на шкале которого, аналогично вышеуказанному, прочитывают искомое значение d.

М. Уманский

28541. **Запаянные сверхвысоковольтные рентгеновские трубки с геттером и ионным насосом. Гейл** (Cold sealed getter/ion pumped supervoltage x-ray tubes. Gale A. John), Nat. Sympos. Vacuum Technol. 1956. Trans. London — New York — Paris, Pergamon Press, 1957, 12—14 (англ.)

Сконструирована рентгеновская трубка (РТ) на 1—2 *Мв* для дефектоскопии и радиационной терапии. Вакуумные уплотнения, изготовленные из эпокси-цемента, позволили производить «отпайку» РТ от насосов без нагрева. В РТ при помощи насоса предварит. вакуума создается давление $\sim 10^{-3}$ *мм* рт. ст. Далее РТ отключается от этого насоса и дальнейшая откачка ее производится с помощью насоса высокого вакуума, представляющего собой систему из ионного насоса Пеннинга с Ti-геттером. Такая система поддерживает вакуум в РТ $< 10^{-6}$ *мм* рт. ст. Геттер распыляется при помощи W-спирали. Скорость откачки багородных газов с помощью такой системы значительно меньше, чем скорость откачки химически активных газов. Избирательность скорости откачки разных газов позволяет использовать такую систему в качестве течеискателя, чувствительность которого не менее чувствительности масс-спектрометрич. течеискателя. Приведены характеристики системы, а также скорости откачки разных газов. А. Бабад-Захряпин

28542. Эксплуатационные характеристики масс-спектрометров. Тауберт (Betriebseigenschaften von Massenspektrometern. Taubert Rolf), Erdöl und Kohle, 1957, 10, № 8, 516—518 (нем.)

Для характеристики эксплуатационных качеств хим.-аналитич. масс-спектрометров предлагается пользоваться следующими понятиями: 1) чувствительность (абс. чувствительность), определяемая по-фле $E = I_i \cdot A_0 / I_e \cdot \dot{n}$ (*сек / моль*), где I_i — ионный ток на приемник, I_e — электронный ток на ловушку в ионном источнике, A_0 — разрешающая способность в случае равенства ширины входной и выходной щелей анализатора, $\dot{n}$ — кол-во газа, протекающее за единицу времени через ионизационную камеру, При этом должно быть указано в-во, с которым производилось определение E. Для бóльшей наглядности можно пользоваться отношением $I_i / \dot{n}$; 2) стабильность, мерой которой может служить относительная средняя квадратичная погрешность отдельного измерения, выраженная в %; 3) интерференция, под которой подразумевается степень приближения масс-спектра смеси газов к линейной суперпозиции спектров чистых компонент смеси. Для испытания на интерференцию предлагается применять смесь метан-*н*-бутан (пик, соответствующий массовому числу 16). Приведены результаты определения предложенных характеристик на масс-спектрометре английской фирмы Метрополитен-Виккерс MS2. В. Васильев

28543. О масс-спектрометре CH 3. Енкель (Über das Massenspektrometer CH 3. Jenckel Ludolf), Erdöl und Kohle, 1957, 10, № 10, 675—677 (нем.)

Сообщается об усовершенствованиях в масс-спектрометре, выпускаемом фирмой Атлас-верке (ФРГ). Прибор снабжен системой напуска газа, работающей при т-ре 150°, а также цифровым регистратором ионных токов. Принцип действия последнего состоит в том, что измеряемое выходное напряжение усилителя постоянного тока автоматически компенсируется при помощи электронной схемы со ступенчатым переключением, причем каждая ступень соответствует цифре в десятичной системе исчисления. За 1 сек. регистрируются 100 значений ионных токов. Точность регистрации составляет 0,1% для напряжений в пределах 0,1—10 *в*. Рассмотрены различные схемы откачки ионного источника. В. Васильев

28544. Масс-спектрометр с поверхностной ионизацией для производственного контроля. Экоу, Морган (A surface ionization mass spectrometer for production control. Echo M. W., Morgan T. D.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 11, 1593—1595 (англ.)

Описан масс-спектрометр для определения конц-ии и изотопного состава U, сконструированный на основе масс-спектрометра, построенного ранее (Stevens C. M., Inghram M. G., U. S. Atomic Energy Commission, Rept. ANL-5251 (1954)). Ионный источник прибора работает на принципе поверхностной ионизации и снабжен вакуумным шлюзом для быстрой смены образцов (см. также РЖХим, 1953, 3563). В. Васильев

28545. Высоковакуумная лаборатория для нанесения (из паров) слоев проводников и диэлектриков. Мейснер (A high vacuum laboratory for vapor deposition of conductors and dielectrics. Meissner C. R.), Nat. Sympos. Vacuum Technol., 1956. Trans. London — New York — Paris, Pergamon Press, 1957, 15—23 (англ.)

28546. Новый тип ионизационного насоса. Комша, Муса (Un nou tip de pompă de ionizare. Comşa George, Musa Geavit), Studii şi cercetări fiz. Acad. RPR, 1957, 8, № 2, 119—133 (рум.; рез. русск. франц.)

Описан принцип работы и способ изготовления ионизационного насоса с двумя электродами: нитью накала и сеткой; коллектором ионов служит внутренняя поверхность стеклянной колбы. Предельный вакуум $< 10^{-8}$ *мм* рт. ст. Скорость откачки до 0,27 *л/сек*. Насос имеет простую и прочную конструкцию и легко обезгаживается. Э. Финкель

28547. Пароструйный вакуумный насос улучшенной конструкции. Хикман, Кинселла (A preconditioned vapor vacuum pump. Hickman K. C. D., Kinsella J. J.), Nat. Sympos. Vacuum Technol., 1956. Trans. London — New York — Paris, Pergamon Press, 1957, 52—56 (англ.)

Описана конструкция металлич. паро-масляного вакуумного насоса; его отличительной особенностью является наличие резервуара, в который переходит рабочая жидкость из испарителя при впуске в насос атмосферного воздуха. Холодильник насоса выполнен в виде перевернутого конуса, окружающего систему сопел, на внешней поверхности которого находится металлич. спираль, по которой циркулирует вода. Охлаждение насоса может быть прекращено немедленно после выключения подогрева. Авторы утверждают, что им удалось для данной мощности подогрева вдвое увеличить быстроту действия насоса и втрое повысить выпускное давление, сохранив обычное предельное давление. Приведено также описание стеклянной модификации насоса с аналогичными параметрами. В. Васильев

28548. Измерение скорости откачки. Руфер (The measurement of pumping speeds. Rufer Charles E.), Nat. Sympos. Vacuum Technol. 1956. Trans. London — New York — Paris, Pergamon Press, 1957, 74—77 (англ.)

28549. «Акустический» вакуумный манометр. Шварц («Acoustical» vacuum gauge. Schwarz Helmut J.), Nat. Sympos. Vacuum Technol. 1956. Trans. London — New York — Paris, Pergamon Press, 1957, 37—38 (англ.)

Краткое сообщение о разработке вакуумного манометра, чувствительным элементом которого является конденсатор, состоящий из неподвижной пластины и колеблющейся тонкой мембраны. В одном варианте мембрана колеблется с резонансной частотой под действием переменного электростатич. поля, и давление определяется по амплитуде колебаний. В другом варианте мембрана приводится в движение с помощью легкого штифта из ферромагнитного материала, скрепленного с ней и помещенного в маленькую катушку, через которую пропускается переменный ток. Диапазон измеряемых давлений от атмосферного до 10^{-4} *мм* рт. ст. В. Васильев

28550. **Новые улучшения в вакуумном манометре «альфатрон». Вакка** (Recent advances in the «Alphatron» vacuum gauge. Vacca R. H.), Nat. Sympos. Vacuum Technol. 1956. Trans. London — New York — Paris, Pergamon Press, 1957, 93—100 (англ.)

Изложены различные улучшения в конструкции радиоактивного ионизационного манометра «альфатрон», которые снижают чувствительность манометра к загрязнениям, улучшают линейность шкал, уменьшают время отсчета и снижают зависимость от электрич. и механич. помех. Для сухого воздуха достигнута линейность $< 2\%$ во всем диапазоне измеряемых давлений (от 10 μ до 1000 *мм* рт. ст.). Смещение нуля не превышало 1% на самой чувствительной шкале при изменении напряжения сети на $\pm$ 10%. В. Васильев

28551. **К выбору датчика магнито-компенсационного микроманометра. Бахтин В. И.,** Приборостроение, 1957, № 10, 13—14

Описан микроманометр, в котором недостатки, присущие деформационным микроманометрам, устранены тем, что измеряемое давление определяется по току в обмотке электродинамич. механизма, удерживающего мембрану в плоскости заделки при любом значении газового давления. Приведенный калибровочный график для модели с резиновой мембраной показывает, что в диапазоне давл. $5 \cdot 10^{-3}$—15 *мм* рт. ст. между давлением и током измерительной схемы наблюдается зависимость, близкая к прямо пропорциональной. Для области очень низких давлений в датчике следует применять тонкие и мягкие мембраны. Л. Абрамович

28552. **Преобразователь барометрического давления в электрический ток. Лапинский** (A barometric pressure to current transducer. Lapinski Francis A.), IRE Trans. Instrum., 1957, 1—6, № 2, 139—143 (англ.)

Описан преобразователь давления для области 675—825 *мм* рт. ст. с точностью $\pm$0,25 *мм* рт. ст. при 0—50°. В качестве чувствительного элемента использован блок сильфонов, который через рычажное устройство воздействует на зазор катушки электромагнита, подключенной к входу усилителя на полупроводниковых триодах. Магнитный механизм обратной связи компенсирует силу, вызывающую перемещение рычажного устройства, благодаря чему ток на выходе усилителя прямо пропорционален измеряемому давлению.

Л. Абрамович

28553. **Отыскание течей в вакуумном оборудовании. Часть I. Общие методы. Шумов** (La recherche des fuites en technique du vide. Première partie. Méthodes générales. Choumoff S.), Rev. techn. C. F. T. H., 1957, № 25, 115—134 (франц.)

Теоретическое рассмотрение различных методов отыскания течей в вакуумных установках с обзором литературы. Библ. 13 назв. В. Васильев

28554. **Применение масс-спектрометра в качестве течеискателя. Лаплюм** (La recherche des fuites en technique du vide. Deuxième partie. Emploi du spectromètre de masse comme **détecteur de fuite. Laplume** J.), Rev. techn. C. F. T. H., 1957, № 25, 135—142 (франц.)

Обзор различных конструкций масс-спектральных течеискателей и основные технич. характеристики 2 течеискателей французской фирмы Томсон — Хаустон (модели TH M 101 и TH M 105). В. Васильев

28555. **Масс-спектральный течеискатель, рассчитанный на смеси с малым содержанием гелия. Вармольц, Грефте** (Spectromètre de masse pour détection des fuites, fonctionnant avec un mélange à faible teneur en hélium. Warmoltz N., Grefte H. A. M. de), Vide, 1957, **12, № 69**, 202—207 (франц.; рез. англ.)

Описан масс-спектрометр типа Нира для отыскания течей, в котором измерителем ионного тока служит электронный умножитель. Прибор регистрирует наличие He в пробном газе $\geqslant 1\%$ и может быть использован для анализа в диапазоне масс 4—50. В. Васильев

28556. **Новый гелиевый масс-спектрометрический течеискатель. Питерс, Рейбл** (A new helium mass spectrometer leak detector. Peters John, Raible Frank), Nat. Sympos. Vacuum Technol. 1956. Trans. London — New York — Paris, Pergamon Press, 1957, 107—109 (англ.)

Описан гелиевый масс-спектрометрич. течеискатель фирмы Вакуум-Илектроник Энджиниринг, отличительной особенностью которого является применение в обычном ионном источнике типа Нира выталкивающего электрода в виде плоской сетки. Сетка нагревается до 1000° для предотвращения образования на стенках источника непроводящих пленок из продуктов разложения масла из диффузионного насоса.

В. Васильев

28557. **Упрощенный масс-спектрометрический гелиевый течеискатель. Шарпантье** (A simplified mass spectrometer type helium leak detector. Charpentier Douglass E.), Nat. Sympos. Vacuum Technol. 1956. Trans. London — New York — Paris, Pergamon Press, 1957, 114—118 (англ.)

Описание портативного масс-спектрометрич. гелиевого течеискателя фирмы Консолидейтид Илектродайнемик Корпорейшн (США), позволяющего отыскивать течи до 10^{-8} *атм см³/сек.* В. Васильев

28558. **Универсальный ВЧ-течеискатель. Муди** (Versatile RF type leak detector. Moody R. E.), Nat. Sympos Vacuum Technol. 1956. Trans. London — New York — Paris, Pergamon Press, 1957, 119—123 (англ.)

Описаны гелиевый течеискатель и газоанализатор фирмы Бексан (США) с диапазоном масс 1—100, основу конструкции которых составляет ВЧ-масс-спектрометр. В. Васильев

28559. **Прецизионные напускатели для калибровки течеискателей. Робертс** (Precision leaks for standardizing leak detection equipment. Roberts John A.), Nat. Sympos. Vacuum Technol. 1956. Trans. London — New York — Paris, Pergamon Press, 1957, 124—126 (англ.)

Описаны образцовые стеклянные напускатели и изложена методика калибровки течеискателей.

В. Васильев

28560. **Исследование газового потока через течи. Неркен** (Experiments on flow of gases through leaks. Nerken A.), Nat. Sumpos. Vacuum Technol. 1956. Trans. London — New York — Paris, Pergamon Press, 1957, 1—4 (англ.)

Результаты опытов по изучению влияния природы газа (вязкости и мол. веса), перепада давления и геометрии течи на скорость течения газов. В. Васильев

28561. **Определение параметров потока жидкости через течи и капилляры. Сантелер, Моллер** (Fluid flow conversion in leaks and capillaries. Santeler D. J., Moller T. W.), Nat. Sumpos. Vacuum Technol. 1956. Trans. London — New York — Paris, Pergamon Press, 1957, 29—36 (англ.)

Построены номограммы для расчета скорости потока жидкостей и газов при различных давлениях по известной скорости потока определенной жидкости или газа при данном давлении. Номограммы позволяют сравнивать чувствительность различных методов отыскания течей в вакуумных системах в широком диапазоне давлений. В. Васильев

28562. **Распределение газового потока у краев цилиндрических труб. Дейтон** (Gas flow patterns at entrance and exit of cylindrical tubes. Dayton B. B.), Nat. Sympos. Vacuum Technol. 1956. Trans.

London — New York — Paris, Pergamon Press, 1957, 5—11 (англ.)

Теоретически рассмотрено угловое распределение молекул на входе и выходе прямой цилиндрич. трубы с учетом отражения молекул от стенок трубы по направлению к обоим концам ее в условиях мол. режима течения газа. На основании полученных результатов обсуждается течение газа в месте соединения двух труб различного диаметра. В. Васильев

28563. Простое вакуумное стеклянное скользящее соединение. Гор (A simple glass sliding joint for vacuum work. Gore G. W.), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 11, 459 (англ.)

Предлагается конструкция скользящего соединения, состоящая из двух стеклянных трубок, вставленных одна в другую с небольшим зазором. На поверхности внутренней трубки имеются два кольцевых желобка на некотором расстоянии друг от друга, в которые закладываются O-образные неопреновые прокладки, прижимающиеся к внутренней поверхности внешней трубки. Пространство между прокладками заполнено дибутилфталатом, который облегчает скольжение внутренней трубки во внешней. Уплотнение обеспечивает вакуум до 10^{-3} *мм* рт. ст. Э. Финкель

28564. Соответствие контура, получаемого при нанесении тонких пленок в вакууме, очертаниям образца. Толанский (Perfection of contour by vacuum deposited thin films. Tolansky S.), Vacuum, 1954 (1957), 4, № 4, 456—463 (англ.; рез. франц.)

Искажения контуров образца по мере конденсации в вакууме тонких пленок Ag, криолита и ZnS измерялись методом прецизионной многолучевой интерферометрии. Объектом исследования служила ступень высотой в 480 A на спирали карбида кремния. Измерения высоты ступени на расстоянии 0,075 *мм* от уступа не обнаружили изменений вплоть до максим. толщины Ag-пленки (26 700 A). Измерения на краю уступа показали снижение высоты ступени, начиная с толщины пленки в 6000 A; при толщине Ag-пленки $\sim 27\,000$ A уменьшение высоты ступени достигало 97 A. Для пленок криолита и ZnS уменьшение высоты ступени на краю уступа начиналось при меньших толщинах покрытия, чем можно объяснить сглаживание неровностей поверхности при нанесении многослойных пленок, состоящих из этих в-в. Результаты исследований подтверждают обоснованность применения Ag-покрытий для изучения микротопографии поверхностей с помощью интерферометрии.

Л. Абрамович

28565. Измерение толщины сублимированных пленок методом многократной интерференции светового пучка. Скотт (The measurement of the thickness of evaporated films by a multiple beam interference method. Scott G. David), Nat. Sumpos. Vacuum Technol. 1956. Trans. London — New York — Paris, Pergamon Press, 1957, 24—28 (англ.)

Разработан оптич. метод измерения толщины Δt тонких (10—10 000 A) сублимированных пленок с точностью ± 1 A, площадь которых может быть < 1 *мм*^{2}. На исследуемом слое (ИС) процарапывается до поверхности подложки полоса шириной 0,1—0,2 *мм*. Пластинка с ИС (со стороны ИС) и другая пластинка покрываются пленкой Ag толщиной < 1000 A и накладываются посеребренными поверхностями одна на другую. Пучок белого света от лампы накаливания направляется при помощи полупрозрачного зеркала на такую стопу. Величина воздушного зазора между пластинками, в котором и происходит многократная интерференция, регулируется спец. винтами. Спектры разного хроматич. порядка регистрируются при помощи спектроскопа. $\Delta t = n/2\,\Delta\lambda$, где $n = \lambda_2/(\lambda_1 - \lambda_2)$, λ_1, λ_2 — длина волн спектральных линий, $\Delta\lambda$ — разность длин волн света, отраженного от поверхности подложки и от поверхности исследуемого слоя (наблюдается в виде излома спектральной линии). Обсуждено влияние различных факторов на точность метода.

А. Бабад-Захряпин

28566. Прибор для измерения малых углов смачивания между жидкостью и твердым телом. Спис, Рутковский, Гейнс (Apparatus for the measurement of small contact angles between liquids and solids. Speece A. L., Rutkowski C. P., Gaines G. L., Jr), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 8, 636—637 (англ.)

Исследуемый материал в форме пластинки (П) подвешивается на двух микрометрич. винтах и опускается горизонтально в кювету с жидкостью. Затем при помощи одного из винтов П наклоняется до тех пор, пока поверхность жидкости на границе раздела жидкость — П станет плоской. При этом угол между поверхностью жидкости и П равен углу смачивания. Угол наклона П регистрируется по форме отраженного узкого и широкого светового луча от поверхности жидкости. Приведены примеры определения углов смачивания для некоторых в-в. А. Бабад-Захряпин

28567. Новый метод измерения давления насыщенных паров труднолетучих жидкостей. Нейман (Nová methoda měření tense par flegmatických kapalin. Neuman Jaroslav), Slaboproudý obzor, 1957, 18, № 7, 460—464 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Тензиометр предназначен для измерения давления паров в-в с малой упругостью пара, таких как октойли, дибутилфталат и др. Действие прибора основано на измерении угла поворота спец. турбинки, помещенной в струю пара исследуемого в-ва. Турбинка, выполненная в виде колеса многолопастного осевого вентилятора, подвешена на вертикальной крутильной нити. Под турбинкой находится плоская чашка с исследуемым в-вом. Пары исследуемого в-ва, непрерывно откачиваемые вакуумным насосом, вызывают поворот турбинки, пропорциональный давлению пара. Угол поворота измеряют методом зеркала и шкалы.

А. Сарахов

28568. Об истечении жидкостей значительной вязкости при переменном уровне и теории вискозиметра Энглера. Альтшуль А. Д., Ж. техн. физики, 1957, 27, № 4, 805—811

28569. Микроволновой прибор для изучения на длине волны в 3 *см* действия температуры и давления на диэлектрические свойства газов. Кришнаджи, Сривастава (A three centimetre microwave bench for studying the pressure and temperature effects on dielectric behaviour of gases. Krishnaji, Srivastava G. P.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, A16, № 7, 289—294 (англ.)

Описан прибор для исследования действия т-ры и давления на рассеяние и поглощение сантиметровых волн в газах. Газовая ячейка представляет собой помещенный в термостат изогнутый волновод. Прибор позволяет проводить исследования при т-рах от —30 до +80°. Миним. измеримая величина коэф. поглощения $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ *см*$^{-1}$, а миним. величина для электрич. восприимчивости $2 \cdot 10^{-5}$. Л. Абрамович

28570. Болометрический детектор для измерения скорости распространения взрыва в газах с низкой плотностью. Клаустон, Драммонд, Хантер (A bolometer detector for the measurement of shock velocity in low density gases. Clouston J. G., Drummond L. J., Hunter W. F.), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 8, 321—324 (англ.)

Описан метод измерения скорости распространения взрывной волны в газовой среде низкой плотности, использующий эффект скачка т-ры на границе фронта

волны. В качестве чувствительных элементов использованы сконструированные для этой цели болометры, состоящие из запрессованных в стеклянную пробку 2W-электродов, между которыми нанесен проводящий Au-мостик сопротивлением 10—20 *ом*. Сигналы болометров усиливаются широкополосными усилителями с малой постоянной времени. 3 болометра расположены с промежутками 50 *см* внутри расширительной трубки и дают возможность фиксировать скорости в диапазоне 200—3000 *м/сек*. Л. Абрамович

28571. **Электронноoптические исследования процессов окисления в высоком вакууме. Гулбрансен, Андрю** (Electron optical studies of oxidation processes occurring in hegt vacuum. Gulbransen E. A., Andrew K. F.), Nat. Sumpos. Vacuum. Technol. 1956. Trans. London — New York — Paris, Pergamon Press, 1957, 190—201 (англ.)

Предложен вакуумный прибор для исследования процессов окисления металлов при повышенных (<850°) т-рах и давл. $> 10^{-8}$ *мм* рт. ст. Нагреваемая часть прибора изготовлена из муллитовой керамич трубки. Остальные детали (вакуумпроводы, газопроводы) изготовлены из пирекса, непосредственно спаянного с муллитом. Вакуум создается диффузионным Hg-насосом. В вакуумной системе имеются ловушки с жидким азотом и твердой CO_2, а также узлы для очистки и напуска H_2 и O_2. Приведены результаты исследования чистого Fe и железа армко. При исследовании использовали электронномикроскопич., электронографич. и микроскопич. методы. Продемонстрировано влияние С в металле на окисление его поверхности. А. Бабад-Захряпин

28572. **Точки затвердевания очень чистых металлов как точные температурные стандарты. I. Точные измерения стандартными термометрами сопротивления. Мак-Ларен** (The freezing points of high purity metals as precision temperature standards. I. Precision measurements with standard resistance thermometers. McLaren E. H.), Canad. J. Phys., 1957, 35, № 1, 78—90 (англ.)

Описаны техника и границы точности, достигаемые при использовании Pt-термометра сопротивлений, моста Мюллера и ячеек тройной точки воды. Ю. Третьяков

28573. **Регулирование температуры с высокой точностью. Применение описываемой схемы для измерения термодинамических констант при высокой температуре. Олетт, Тюппен** (Dispositif de régulation et d'asservissement de température de haute précision. Application à la mesure des constantes thermodynamiques à température élevée. Olette Michel, Tuppin Claude), Silicates industr., 1957, 22, № 6, 343—351 (франц.)

Высокая точность измерения достигается применением дифференциальной схемы, состоящей из 2 термисторов, один из которых погружен в измеряемую среду, а другой в среду с постоянной т-рой. В случае использования схемы для регулирования последний можно заменить постоянным сопротивлением в 100 000 *ом* с нулевым температурным коэф. Нижний конец чехла термистора изготовлен из электролитич. Cu и припаян к стеклянной трубке, в которой создается вакуум. На дно чехла наливается масло. Такая конструкция исключает передачу тепла в окружающую среду через арматуру. Система прерывистого регулирования обеспечивает точность поддержания т-ры ±0,001°. Схема применима для регулирования адиабатич. калориметров. З. Хаимский

28574. **Принципиальные основы метода определения термических констант на основе термографии. Ягфаров М. Ш., Берг Л. Г.,** Изв. Казанск. фил. АН СССР. Сер. хим. н., 1957, вып. 3, 31—36

Рассмотрены принципиальные основы нового способа одновременного определения теплоемкости C_p, тепловых эффектов ΔH и теплопроводности в-в λ по методу непрерывного нагрева с постоянной скоростью, осуществляемого через плохо теплопроводящую оболочку. Особенностью данного способа является одновременное сравнение т-р исследуемого образца и двух других: стандартного в-ва с известной C_p и воздуха, причем все три образца находятся в одинаковых условиях теплообмена. В этом случае возможно избежать непосредственного учета условий теплообмена (кроме легко определяемых скорости нагрева и факторов формы); приведены ф-лы для вычисления C_p, ΔH и λ из эксперим. данных. И. Левитин

28575. **Станция низких температур Института неорганической химии Ягеллонского университета в Кракове, 1915—1953. Пастернак, Войташек** (Stacja Niskich Temperatur Zakładu Chemii Nieorganiczej UJ w latach 1915—1953. Pasternak Antoni, Wojtaszek Zdzisław), Zesz. nauk. Uniw. Jagiellońskiego. Mat., fiz., chem., 1956, № 1, 167—188 (польск.; рез. русск., англ.)

28576. **Два типа высокотемпературных печей для лабораторных целей. Уокер, Бауэр** (Two resistance-type hot-pressing furnaces for laboratory use. Walker R. F., Bauer S. G.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 7, 563—568 (англ.)

Подробно описано устройство трубчатых печей: графитовой, работающей в инертной атмосфере при т-рах до 3000°, и молибденовой, позволяющей работать при т-ре 2000° как в вакууме, так и в инертной атмосфере. Н. Москвитин

28577. **Точные термометры для измерения температур газов. Блага** (Přesné teploměry k měření teplot plynu. Bláha O.), Strojírenství, 1957, 7, № 8, 639—640 (чешск.)

Приведены технич. характеристики двух термометров сопротивления и термопары для измерения т-ры газов: один термометр для т-р от —150 до +150°, второй — от 0 до 850°, а также термопара для т-р до 1400°. В. Свиридов

28578. **Техника измерения pH и успехи в этой области. Зюсс** (La tecnica di misura del pH ed i suoi più recenti progressi. Süss), Strum. e automaz., 1957, 5, № 9, 391—397 (итал.)

Обзор. А. Сарахов

28579. **Простая конструкция ртутного струйчатого электрода. Поланек** (Jednoduchá konstrukce rtut' ové tryskavé elektrody. Polánek Jan), Průmysl potravin, 1957, 8, № 9, 493 (чешск.)

Предложена простая конструкция Hg-струйчатого электрода, позволяющая получать на осциллографе полярограммы 0,001 *M* р-ров $NiSO_4$ и $CoSO_4$ (а также их смесей) в 1 *M* NH_4OH и 1 *M* NH_4Cl. Н. Туркевич

28580. **Новое универсальное электродное стекло для измерений pH. Швабе** (Ein neues Universal-Elektrodenglas zur pH-Messung. Schwabe Kurt), Chem. Technik, 1957, 9, № 10, 594—596 (нем.)

Описаны электрохим. свойства нового универсального стекла (УС) для стеклянных электродов, изготовленного на основе окислов щел. металлов с прибавлением окислов тяжелых металлов (в частности U). Электродная функция электродов из УС почти линейна в пределах pH 0—13 при большой конц-ии ионов Na^+. По сравнению со стеклом Мак-Иннеса УС имеет вдвое бо́льшую электропроводность (что позволяет измерять pH без усилителей) и впятеро меньшую растворимость; это дает возможность производить измерения в небуферных р-рах. УС устойчиво при т-рах до 100° и легко обрабатывается. Ю. Плесков

28581. **Электрическая теория озонаторов. II. Теория динамических характеристик озонаторов. Емельянов Ю. М., Филиппов Ю. В.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 7, 1628—1635 (рез. англ.)

Разработана теория процесса протекания тока через озонатор. Выведены ур-ния для расчета мгновенных значений тока и напряжения на разрядном промежутке и диэлектрич. барьерах озонатора, а также для определения моментов возникновения и прекращения в нем разряда. Теория дает объяснение динамич. характеристик озонатора. Часть I см. РЖХим, 1958, 3982.

Э. Финкель

28582. **Электрометрические методы измерения. Небль** (Elektrometrische Meßmethoden. Nebl), Praxis Phys., Chem. Photogr., 1957, 6, № 4, Chemie, 28—30 (нем.)

28583. **Хроматографический универсальный прибор для анализа сложных газовых смесей. Туркельтауб Н. М., Жуховицкий А. А.,** Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 9, 1120—1124

Прибор основан на одновременном применении хроматографии и распределительной и адсорбционной проявительной хроматографии. Прибор состоит из колонки с силикагелем (вдоль которой движется печь, создающая подвижной градиент т-ры), колонки, заполненной смесью диатомита с дибутилфталатом, и колонки с активированным углем. На выходе установки имеется 2 фиксирующих прибора, определяющих конц-ию компонентов по изменению теплопроводности (для высоких конц-ий) или по тепловому эффекту сгорания (для низких конц-ий). На приборе можно определять в смеси содержание водорода, CO, метана, этана, этилена, пропана, пропилена, изобутана, бутана, изобутилена, *транс*-бутилена-2, *цис*-бутилена-2, изопентана, пентенов, дивинила, гексана, гептана, октана. Продолжительность анализа 1,5—2 часа. Приведены эксперим. кривые разделения сложных смесей.

Л. Дмитренко

28584. **Высокоэффективные колонки для анализа углеводородов с помощью газожидкостной хроматографии. Скотт, Чешир** (High-efficiency columns for the analysis of hydrocarbons by gas-liquid chromatography. Scott R. P. W., Cheshire J. D.), Nature, 1957, 180, № 4588, 702—703 (англ.)

Кратко описана колонка с эффективностью в 12 000 теоретич. тарелок, имеющая следующие данные: длина 825 *см*, диам. 4 *мм*, насадка фирмы Джонсон — Манвилль С-22 с зернением 0,15—0,25 *мм*, содержание жидкой фазы в насадке 5%, т-ра колонки 78°, газ-носитель 25% N_2 + 75% H_2. Проба смеси газа для разделения $\leqslant 400\ \gamma$. Получено хорошее разделение искусств. смеси следующего состава: *н*-пентан, *н*-гексан, *н*-гептан, *н*-октан, метилциклопентан, метилциклогексан, толуол, бензол, этилбензол, *о*-ксилол, *п*-ксилол, *м*-ксилол.

Л. Дмитренко

28585. **Автоматическое регистрирование анализов, производимых при помощи газовой хроматографии. Змитко, Бродский, Бижа** (Automatický zápis analys prováděných plynovou chromatografií. Zmítko Jiří, Brodský Jan, Biža Václav), Chem. průmysl, 1957, 7, № 8, 414—416 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

На выходе газовой хроматографич. колонки установлен катарометр, показания которого с помощью луча света и зеркального гальванометра записываются на движущейся фотобумаге. Прибор позволяет анализировать смеси, содержащие воздух, CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_3H_8, *изо*-C_4H_{10}, *н*-C_4H_{10}, 1-бутен, *транс*-2-бутен, *цис*-2-бутен, бутадиен.

Н. Туркевич

28586. **Инфракрасная индикация в газовой хроматографии. Секерка, Спевак, Фридрих** (Infračervená indikace v plynové chromatografii. Sekerka Bedřich, Spěvák Antonín, Friedrich Kurt), Chem. průmysl, 1957, 7, № 11, 602—604 (чешск.; рез. русск., англ.)

Описаны результаты использования термисторов для бездисперсионной ИК-индикации компонентов при хроматографировании систем жидкость — газ.

Резюме авторов

28587. **Простой недорогой источник питания для электрофореза на бумаге. Вулфсон** (Simple inexpensive power supply for paper electrophoresis. Wolfson William Q.), Lab World, 1956 7, № 5, 244—245 (англ.)

Предложена простая схема выпрямителя с удвоением напряжения на двух селеновых столбиках (130 *в*, 200 *ма*).

А. Лошманов

28588. **Определение размера частиц менее 0,06 *мм*. II. Седиментационные методы. Вечержикова, Бареш, Харват** (Měření velikosti částic pod 0,06 mm. II. Methody sedimentační. Večeříková V., Bareš F., Charvát Vl.), Sbírka prací výzkumn. úst., 1957, A8, № 17—26, 87—109 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

При проверке методов седиментометрич. анализа (СА), предложенных Андреазеном (*А*), Келли (*Б*) и Копецким (*В*), установлено, что методы *А* и *В* дают воспроизводимые результаты при СА барита (I), глины (II) и золы (III). В качестве диспергирующей среды в методе *А* применялись либо вода (в случае I), либо смесь CCl_4 и метанола (II и III). Метод *Б* применим для СА I, но дает невоспроизводимые результаты в случае II и III.

В. Свиридов

28589. **Простой прибор для регистрации запыленности воздуха и его калибровка. Эффенбергер** (Ein einfaches Registriergerät für das Grobaerosol (Staub) und dessen Eichung. Effenberger Ernst), Staub, 1957, № 52, 715—728 (нем.; рез. англ., франц.)

Прибор действует по принципу инерционного осаждения. При помощи насоса в корпусе прибора создается разрежение. Окружающий проверяемый воздух непрерывно поступает в корпус через сопло, образуя скоростную струю, которая направляется на медленно вращающийся барабан. Поверхность последнего покрыта бумагой. Вследствие расширения воздуха в струе происходит конденсация водяного пара на частицах, что способствует удержанию их на бумаге. Одновременно с вращением барабана сопло перемещается параллельно его оси; в результате чего на бумаге образуется спиральная пылевая полоса, плотность которой оценивается визуально методом сравнения с эталонной шкалой. При помощи шкалы определяется запыленность воздуха в *мг/л*, или счетная конц-ия частиц (кол-во частиц в 1 *л* воздуха). Дано краткое описание статистич. методов, использованных при калибровке. В приборе оседает лишь часть содержащейся в воздухе пыли, т. е. плотность пылевой линии является лишь относительной характеристикой запыленности. Однако измерения показали, что существует приблизительно прямая пропорциональность между плотностью линии и абс. запыленностью.

В. Дунский

28590. **Новые седиментационные весы. Берд** (New balance for sedimentation. Bird R. T. H.), Chem. Prod., 1957, 20, № 9, 372—373 (англ.)

Кратко описаны автоматич. седиментационные крутильные весы, выпускаемые фирмой Сарториус. Увеличение веса осевших на чашку весов частиц исследуемого порошка записывается как функция времени. Коромысло весов оптически связано с фотоэлектрич. системой, которая при изменении навески на весах возвращает коромысло в первоначальное равновесное

положение. Прибор позволяет исследовать системы с частицами диам. < 60 μ. Н. Москвитин

28591. **Фотоэлектрический прибор для измерения молекулярной ориентации в пленках высокополимеров. Виноградов, Биссет** (A photoelectric instrument for the measurement of molecular orientation in films of high polymers. Winogradoff N. N., Bisset D. C.), J. Polymer. sci., 1957, 26, № 113, 187—198 (англ.; рез. нем., франц.)

Предложен простой метод определения разности хода лучей (порядка 10^{-8} *см*) при их прохождении через ориентированные пленки высокополимеров. Метод основан на измерении интенсивности света, проходящего через два скрещенных вращающихся поляроида, между которыми расположена исследуемая пленка. Дана теория метода, устанавливающая связь между двулучепреломлением образца и интенсивностью пропущенного света для случая направлений колебаний электрич. вектора в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Прибор позволяет непрерывно измерять и записывать двулучепреломление двуосно ориентированных пленок и одноосно ориентированных волокон. Метод может быть применен при изучении сорбции, отжига, деформации и тому подобных процессов, происходящих в ориентированных полимерах. Ю. Липатов

28592. **Панорамный безынерционный анализатор многокомпонентной газовой смеси ПГА-1.**— Радиотехн. произ-во, 1957, № 10, 34—35

Прибор для быстрого определения состава газа в вакуумной пром-сти, основанный на принципе безмагнитного пролетного масс-спектрометра, позволяет обнаруживать одновременно H_2, H_2O, $(N_2 + CO)$, O_2, CO_2 и Cl_2 и регистрировать процессы, длящиеся 0,002 сек. и больше. Чувствительность прибора $2 \cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст. на 1 *мм* шкалы. Б. Анваер

28593. **Аппарат для количественного определения в воздухе окиси и двуокиси углерода и газообразных компонентов жидкого топлива (углеводородов). Дзедзичек В. П., Демидов А. В.**, Лабор. дело, 1957, № 4, 46—51

Для определения содержания в воздухе CO, CO_2 и суммы углеводородов при санитарно-гигиенич. исследованиях описан прибор, основанный на тех же принципах каталитич. сожжения и обратного титрования р-ра $Ba(OH)_2$, что и титриметрич. газоанализатор (Туркельтауб Н. М., Ж. аналит. химии, 1950, 5, № 4, 200). Благодаря компактному расположению частей прибор имеет малый вес (~300 *г*) и малые габариты ($6 \times 12 \times 18$ *см*). Применяются 0,02 н. р-ры. Продолжительность анализа 10—15 мин. Б. Анваер

28594. **Приборы для измерения малых количеств двуокиси серы в атмосфере. Каммингс, Редферн** (Instruments for measuring small quantities of sulphur dioxide in the atmosphere. Cummings W. G., Redfearn M. W.), J. Inst. Fuel, 1957, 30, № 202, 628—635 (англ.)

Описаны 2 прибора: *а*) самопишущий прибор основан на абсорбции SO_2 р-ром, содержащим 5 *мл* H_2O_2 и 1 *мл* типола на 1 *л* H_2O с добавкой 0,01 н. р-ра H_2SO_4. Абсорбция производится в непрерывной противоточной колонке. Измеряется изменение электропроводности в результате образования H_2SO_4. Скорость подачи реактива 3 *мл/мин*, воды 12 *л/мин*. Скорость движения ленты самописца 15 *см/час*. Инерция ≤ 3 мин. *б*) Портативный прибор основан на поглощении SO_2 р-ром, содержащим в 1 *л* 1 *г* растворимого крахмала, 2 *мл* 0,01 н. р-ра H_2SO_4, 2 *мл* 0,05 н. р-ра J_2 и 2 *г* KJ. Конц-ия SO_2 определяется по изменению окраски посредством фотоэлемента, соединенного с гальванометром. Вес прибора без аккумуляторов 13,5 *кг*. Чувствительность обоих приборов 1 ч. SO_2 на 10^8 частей воздуха. Область измерения $(0—50) \cdot 10^{-6}$%. Область измерения может быть расширена, но чувствительность падает в той же степени, в какой увеличивается определяемая конц-ия. Б. Анваер

28595. **Новые измерительные приборы для определения кислорода в газовой и жидкой фазе. Загошен** (Neue Messgeräte zur Bestimmung von Sauerstoff in Gas- und flüssiger Phase. Sagoschen J.), Chem. Rundschau, 1957, 10, № 18, 418—419 (нем.)

Описаны следующие приборы: 1. «Деоксо-индикатор» для определения O_2 или H_2 в газах в присутствии N_2, CO_2 или редких газов. Прибор имеет 2 диапазона измерений: до 0,1 и 1%. Точность ±20 от всей шкалы. Метод основан на каталитич. сожжении и определении теплоты сгорания. Теплота сжигания измеряется термопарой с отсчетом показаний по гальванометру или с автоматич. записью. 2. «Деоксо-SSS-индикатор», основанный на том же принципе, служит для измерения O_2 в областях конц-ии до 0,02 и 0,25% (2 диапазона). Этот прибор позволяет определять H_2 или O_2 в газах, содержащих до 3% CO. 3. Прибор Герша, основанный на электрохим. принципе, позволяет определять конц-ию O_2 в газе до 10^{-5} или 10^4 (2 диапазона) с точностью ±5% от всей шкалы. Метод основан на измерении кол-ва O_2, адсорбированного на Ag-катоде, соединенном с Cd-анодом. Образующийся OH^- окисляет на аноде Cd до $Cd(OH)_2$ и измеренная э. д. с. прямо пропорциональна содержанию O_2. 4. Для непрерывного определения конц-ии O_2, растворенного в жидкости, служит прибор Беккера — Герша, основанный на том же принципе, как и предыдущий, причем O_2 вымывается из жидкой фазы током H_2. Области измерения до 0,02 и 0,1 *см³/л* (2 диапазона). Точность ±5% от всей шкалы. Б. Анваер

28596. **Индикатор газов. Фиман** (Indikátor plynů. Fiehman Jiří), Chem. průmysl, 1957, 7, № 11, 605—606 (чешск.; рез. русск., англ.)

Разработан прибор (катарометр) для индикации газов, основанный на косвенном определении теплопроводности или сравнении теплопроводностей 2 различных газов. Индикатор может быть использован для определений в любом диапазоне конц-ии 2 газов с достаточно отличающимися теплопроводностями. Прибор сравнительно прост, безопасен, нетребователен в производственном отношении. Сочетая индикатор с соответствующим устройством, можно осуществить непрерывное автоматич. определение конц-ии смесей различных газов. Резюме автора

28597. **Прибор для открытия химических элементов. Линкерт** (Science's chemical element detective. Linkert W. G.), Design Engng, 1957, 3, № 9, 59—61, 82, 88—89 (англ.)

Популярное изложение основ спектрального анализа и краткое описание конструкции «проекционного» денситометра, в котором исследуемый спектр в увеличенном масштабе просматривается на экране, имеющем сетку со значениями длин волн. А. Бабад-Захаряпин

28598. **Простое устройство для зонной очистки органических веществ. Севенстер** (A simple apparatus for zone refining organic substances. Sevenster P. G.), S. Afric. Industr. Chemist, 1957, 11, № 3, 59—60 (англ.)

Описано устройство для получения чистых органич. в-в методом зонной плавки под вакуумом. Устройство состоит из горизонтально расположенной стеклянной трубки (Т) диам. 2,2 *см* и длиной 80 *см*, которая свободно подвешена на крючках, изготовленных из 2-*мм* проволоки. С помощью привода Т медленно перемещается сквозь 4 последовательно соединенные проволочные нагревательные элементы. При очистке нафталина расстояние между элементами 15 *см*,

потребляемая мощностью 85 *вт*, скорость перемещения Т 4 *см/час*, время плавки 200 час. Т открыта с одного конца, который после загрузки обрабатываемого материала заглушается хлоропреновой пробкой. Аппарат рассчитан для работы с в-вами, т-ра плавления которых $\leqslant 350°$. Б. Сумм

28599. Способ обогрева лабораторных ректификационных колонн. Зыков Д. Д., Хлебникова В. В., Соболев Г. В., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 8, 995

Предложена система защиты ректификационных колонн от теплообмена с окружающей средой при помощи нагревательной рубашки, т-ра которой посредством реле автоматически поддерживается равной т-ре колонны. Рубашка и колонна изготовлены из одинакового металла. Н. Москвитин

28600. Бомбы для разложения органических веществ. Глуховская Р. Д., Угольников Н. А., Тр. Томского ун-та, 1957, 145, 173—176

Описана бомба для элементарного органич. анализа, в которой крышка не привинчивается, а прижимается к бомбе. Площадка с отверстием в центре для пробирки бомбы укрепляется неподвижно на двух колонках, прикрепленных к стальной подошве. Винт с шариком на конце проходит через траверсу, опирающуюся на колонки, и плотно прижимает крышку к пробирке. Прокладка изготовлена из 1 *мм* листовой Cu. На операции закрывания, охлаждения и открывания бомбы тратится 1—2 мин. Применение нескольких пробирок различных размеров позволяет использовать бомбу для макро-, микро- и полумикрометодов. Б. Анваер

28601. Лабораторная экстракционная техника. Шейбел (Bench scale liquid extraction techniques. Scheibel Edward G.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 10, 1679—1684 (англ.)

Для исследования экстрации в системах жидкость — жидкость создан аппарат, содержащий 21 стеклянную делительную воронку (ДВ), которые расположены в два яруса. Приводной механизм позволяет менять местами ярусы ДВ; при этом ДВ остаются в вертикальном положении. ДП могут отклоняться в обе стороны от вертикальной оси, что позволяет переливать содержимое из верхней ДВ в нижние, расположенные слева и справа от них. Аппарат дает возможность исследовать методами периодич. экстракции процесс непрерывной ступенчатой экстракции в различных его модификациях. Рассмотрены результаты, полученные при исследовании экстракции растворенного в-ва из р-ра с помощью несмешивающегося р-рителя, двух несмешивающихся р-рителей, одного р-рителя и флегмы. Ю. Петровский

28602. Лабораторная экстракционная колонка. Марушкин Б. К., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1957, № 8, 13—14

Непрерывно действующая экстракционная колонка представляет собой вертикальную стальную трубку с насадкой в виде колец из нихромовой проволоки. Наклонная сливная трубка автоматически поддерживает уровень рафинатного р-ра. Температурный градиент по высоте колонки обеспечивает внутреннюю рециркуляцию. Т-ра и градиент рагулируются при помощи водяной рубашки с термосифоном. При экстракции дизельного топлива фенолом эффективность колонки высотой ~ 3 *м* составляет ~ 8 теоретич. ступеней при скорости подачи дизельного топлива 80—150 *мл/час*, фенола 200 *мл/час* и воды 7—20 *мл/час*. Исследована зависимость выхода и качества рафинатов от числа ступеней очистки. Б. Анваер

28603. Политеновый трубчатый клапан для жидкостей. Сейл (A polythene tubing control valve for liquids. Sale A. J. H.), J. Scient. Instrum., 1957, 43, № 10, 418 (англ.)

Политеновая трубка для большей эластичности размягчается при 100°, зажимается в тисках при таком давлении, чтобы слегка уменьшить толщину стенки трубки. После охлаждения трубка остается плоской и достаточно силы небольшого соленоида, чтобы пережать плоский участок и перекрыть поток протекающей по трубке жидкости. З. А. Соколова

28604. Индикатор уровня жидкости с горячей проволокой. Маймони (Hot wire liquid-level indicator. Maimoni Arturo), Rev. Scient. Instrum., 1956, 27, № 12, 1024—1027 (англ.)

Приведена теория устройства для определения уровня жидкого азота по изменению сопротивления нагретой Pt-проволоки, частично погруженной в жидкость. Диапазон измерения индикатора ~ 50 *мм* при ошибке определения $< 2{,}5$ *мм* и рассеиваемой мощности $\sim 6{,}8$ *мвт*. Описанное устройство может быть использовано для определения уровня и других жидкостей с малой вязкостью. Л. Абрамович

28605. Расходомер для измерения малых расходов жидкости при непрерывном расходе под давлением. Нагиев М. Ф., Вечхайзер И. В., Мэ'рузэлэр. АзэрбССР. Элмлэр Акад., Докл. АН АзербССР, 1957, 13, № 10, 1057—1061 (рез. азерб.)

Описан расходомер с емкостным датчиком с изменяющимся диэлектриком для измерения малых расходов непроводящих жидкостей (10—100 *мл/час*) под давлением при непрерывном расходе. Изменение емкости измеряется мостом переменного тока типа Ульриха, отградуированным в *см*³. Абс. ошибка $\leqslant 0{,}5$ *мл*. Э. Финкель

28606. Электронный счетчик агрессивных жидкостей. Куратов В. М., Бюл. цветн. металлургии, 1957, № 16, 26—29

Описаны электронные счетчики типов ЭСД-1/40 и ЭСИ-1/100, предназначенные для измерения и регулирования расхода агрессивных жидкостей при давл. до 5 *кг/см*² и т-рах $\leqslant 70°$. В качестве датчика используется помещенная в герметичный корпус винипластовая крыльчатка, на которой укреплена стальная пластинка. При вращении крыльчатки пластинка наводит в расположенной снаружи катушке электромагнита импульсы тока, которые после усиления 3-каскадным электронным усилителем подаются на командное регулирующее устройство со счетчиком (ЭСД-1/40) или интегратор (ЭСИ-1/100). Л. Абрамович

28607. Перевод из ампул в резервуар легко окисляемых порошков. Льюис (Transfering easily oxidized powders. Lewis F. A.), Chemistry and Industry, 1957, № 43, 1415 (англ.)

Предлагается метод перевода самоокисляющихся порошков из стеклянных вакуумных ампул. Для этой цели на ампулу, помещенную в откачанный приемный резервуар, одевают нихромовую петлю, через которую пропускают электрич. ток, вызывающий растрескивание ампулы вдоль предварительно сделанной царапины. Л. Абрамович

28608. Запайка стеклянных ампул с гелием при высоких давлениях. Эбер (Sealing helium under high pressure in glass capsules. Hébert G. R.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 7, 575—577 (англ.)

Описан метод отпайки ампул из стекла пирекс, заполненных He до давл. 77 *атм*. Для этой цели ампулу помещают в герметичную камеру так, чтобы верхний открытый оттянутый конец ампулы попал внутрь спирали W-подогревателя. После заполнения камеры He до нужного давления через подогреватель кратковременно пропускают электрич. ток, вызывающий заплавление конца ампулы. Качество пайки проверяется под микроскопом. Л. Абрамович

28609. Изменение диапазона измерений и чувствительности электронного ваттметра. Саркар (Va-

riation of range and sensitivity of electronic wattmeters. Sarker H.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, A16, № 4, 176—178 (англ.)

Изменение диапазона измерений и чувствительности электронного ваттметра осуществлялось с помощью соответствующих комбинаций сопротивлений, включаемых в катодную цепь двойного триода, работающего в 2-тактной схеме. Приведены электрич. схема и калибровочные кривые описанного прибора для активной и реактивной нагрузок при промышленных частотах. Л. Абрамович

28610. **Калибровка и эксплуатация воздушной ультрацентрифуги.** Джонсон (The calibration and use of an airdriven ultracentrifuge. Johnson P.), J. Scient. Instrum., 1957, **34**, № 3, 91—97 (англ.)

Описаны усовершенствования воздушной ультрацентрифуги Фиве. Система вентилей и клапанов позволяет обеспечить постоянство скорости вращения ротора в пределах ±1% в течение нескольких часов. Величина скорости измеряется электромагнитным устройством. Для контроля т-ры применен термистор, включенный последовательно с магазином сопротивлений в одно из плеч моста Уитстона. Величина поправки, характеризующей отклонение измеренной с помощью термистора т-ры от действительной т-ры ротора ультрацентрифуги, определялась по точке плавления окиси дифенила. При расположении термистора на расстоянии 0,8 *мм* от ротора эта поправка составляла 0,6° и оставалась неизменной в широком диапазоне скорости вращения ротора и давления водорода. Седиментационные константы для различных в-в, полученные с помощью описанной ультрацентрифуги, хорошо совпадают с определениями, созданными на ультрацентрифуге Спинко. Л. Абрамович

28611 П. **Прибор для изучения физических свойств твердых частиц, взвешенных в жидкости.** Коултер (Apparatus for studying the physical properties of a suspension of particles in a liquid medium. Coulter W. H.). Англ. пат. 722418, 26.01.55

Предложен метод счета твердых частиц, взвешенных в электропроводной жидкости, основанный на измерении сопротивления весьма малого объема этой суспензии. Если электропроводность частиц отличается от электропроводности жидкости, то сопротивление элементарного объема суспензии будет отлично от сопротивления жидкости, если в этом элементарном объеме будет присутствовать твердая частица. Описано 3 варианта прибора: суспензия пропускается из одного сосуда в другой через тонкое отверстие, а измерительные электроды помещены в сосуды; суспензия пропускается через капилляр, в котором на противоположных стенках вмонтированы электроды; в суспензию погружен вращающийся по окружности тонкий электрод, а второй массивный неподвижен. Электрич. часть прибора представляет собой счетную схему, регистрирующую число частиц. А. Сарахов

28612 П. **Метод и прибор для поддержания равновесия газа с жидкостью и для анализа газа.** Вильямс (Method and apparatus for equilibrating a gas with a liquid and for analyzing a gas. Williams Frederick G., Jr). Пат. США 2760922, 28.08.56

Для определения содержания O_2 в газах посредством амперометрич. или полярографич. анализа предлагается прибор, обеспечивающий быстрое насыщение р-ра электролита кислородом и непрерывную подачу этого р-ра к электродам. Прибор состоит из перевернутой круглодонной колбы, в которую снизу через пробку входит газ, распыляя в колбе р-р электролита, помещенный в горлышке колбы над пробкой. Над р-ром в колбе находится катод; через пористую мембрану р-р попадает к аноду. При пробулькивании газа через р-р непрерывно поддерживается равновесие электролита с газом и изменение парц. давления O_2 вызывает быстрое изменение тока во внешней цепи электролитич. ячейки, в которой O_2 восстанавливается на катоде. Метод позволяет определять также конц-ию любого компонента газовой смеси, обладающего окислительными или восстановительными свойствами, и удалять O_2 при амперометрич. определении ионов металлов. Б. Анваер

28613 П. **Прибор для открытия и измерения концентрации кислорода в других газах.** Херш (Appareil pour la detection ou la mesure de la concentration de l'oxygene dans d'autres gaz. Hersch Paul) [The Mond Nickel Co. Ltd.]. Швейц. пат. 319625 15.04.57

Прибор состоит из гальванич. ячейки, через которую проходит исследуемый газ, причем O_2 абсорбируется на катоде и ток изменяется в зависимости от конц-ии O_2. Катод изготовляется из материала, который не подвергается воздействию электролита (Ag для щел. электролита, Au для кислого), анод — из металла, легко реагирующего с электролитом в присутствии O_2 и не реагирующего в отсутствие O_2 (пористый Ni, на котором осажден электрически Cd для щел. электролитов, Cu — для кислых). O_2 для калибровки изготовляется в электролизере. Прибор может применяться для косвенного определения горючих газов измерением избытка O_2 после их сжигания. Б. Анваер

28614 П. **Устройство для распределения малых количеств жидкости** (Dispositif de distribution de petites quantés de liquide) [N. V. Kunstzijdespinnerij Nyma]. Франц. пат. 1114735, 16.04.56

Для получения непрерывного и постоянного медленного потока жидкости предлагается использовать капиллярные зазоры, образуемые трубками, расположенными концентрически вокруг сплошного цилиндрич. стержня. Нижний конец стержня находится ниже среза трубок, чтобы по нему сливалась жидкость. Можно также применять пластину, согнутую в виде спирали, так что капилярные зазоры образуются между параллельными плоскостями. При этом засорение в какой-либо точке не изменяет скорости слива, и устройство легко демонтируется для промывки. Б. Анваер

28615 П. **Метод и устройство для качественного и количественного определения газов, содержащихся в растворимых солях.** Хеймель (Verfahren und Vorrichtung zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von salzgebundenen Gasen in löslichen Salzen. Heymel Waldemar). Пат. ГДР 10305, 25.08.55

Прибор состоит из реакционного сосуда для растворения соли, в котором находится перлоновый фильтр, приемника для сбора и измерения газа, в форме перевернутой воронки, диаметром несколько меньше, чем диаметр сосуда, с градуировкой в горлышке и нескольких склянок для запаса р-рителя (воды) и запорной жидкости (напр., CCl_4), соединенных сифонами с реакционным сосудом. Р-ритель предварительно насыщается газом, сходным по качеств. составу с газом, содержащимся в исследуемых солях. Образец соли помещают на фильтр. Запорная жидкость удаляет приставший к образцу воздух. При растворении соли содержащийся в ней газ собирается в воронку, соединенную с водоструйным насосом, замеряется в горлышке и переводится в аналитич. прибор. Б. Анваер

См. также: Радиоспектроскоп с электрической мол. модуляцией 27635. Спектрометр со штарковской мо-

дуляцией 27637, 27638. Видоизмененная оптическая машина Эллера 27673. Аппаратура для измерения термодиффузии 27787. Прибор для измерения вязкости 27803. Стеклянная установка для получения меченных тритием органич. соед. 27817. Лабораторная установка для измерения давления пара над р-рами статич. методом 27857. Видоизмененный прибор Кольбурна для исслед. равновесия жидкость — пар 27861. Газовый термометр 27870. Установка для исследования взаимодействия ионных пучков с твердыми поверхностями 27933. Интерферометр Рэлея для исслед. термодиффузии KCl в водном р-ре 28017. Масс-спектрометр для анализа сложных газовых смесей 28363. Установка для быстрого опред. водорода в титане и его сплавах 28460. Электронный микроскоп для исслед. фракций гиалоплазмы 10806Бх

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 28616—29003 № 9 10 мая 1958 г.

II

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *М. Е. Вольпин*

28616. **Структура фульвена. Свойства некоторых фенилфульвенов. Кресе, Гёц** (Zur Struktur der Fulvene. Eigenschaften einiger Phenylfulvene. Kresse Günter, Goetz Horst), Chem. Ber., 1957, 90, № 10, 2161—2176 ((нем.)

Обсуждается влияние электронодонорных заместителей на электронную структуру фенилфульвенов и на степень близости ее к граничной структуре А или Б. С ростом электронодонорного характера заместителей в положении 6 возрастает участие мезомерной формы Б. Исследовались 6-метил-6-фенилфульвен (I), 6-метил-6-*n*-толилфульвен (II), 6-метил-6-(*n*-метоксифенил)-фульвен (III), 6-(*n*-метоксифенил)-фульвен (IV), 6-(*n*-диметиламинофенил)-фульвен (V), 6-фенил-6-(*n*-метоксифенил)-фульвен (VI), 6-метил-6-(*n*-пиперидинофенил)-фульвен (VII). Дипольный момент (μ) I равен 1,19—1,22 *D;* μ III из-за полимеризации снижается в течение нескольких дней с 2,17 до 2,03 *D*. Для всех соединений, кроме I и II, наблюдают заниженные значения вычисленного μ по сравнению с эксперим. μ. Повышенную полярность по отношению к незамещ. фульвену (VIII) и расхождение между эксперим. и вычисленными μ авторы объясняют возрастанием участия мезомерной формы Б, смещением электронной плотности от заместителя к кольцу VIII, обобществлением шести π-электронов в поле пяти ядер в кольце VIII и образованием хиноидной формы в фенильном кольце с пара-заместителем. Полярность растет с увеличением электронодонорных свойств пара-заместителей. μ остальных соединений располагается в ряду V > VII > IV > VI > III > II > > I. Наибольшее μ 3,65 *D* наблюдается у V. Сравнение мол. рефракции с вычисленной показывает, что везде наблюдается экзальтация рефракции (ЭР), наименьшая у I и II, наибольшая у V. ЭР в I объясняется взаимодействием π-электронов двойных связей. Подвижность π-электронов уменьшается в ряду V > IV, VI > III > VII > I, II. Для *n*-метоксифенилзамещ. VIII ЭР в случае $R'' = H_1C_6H_5$ больше, чем при $R'' = CH_3$. Наличие метила выводит группу *n*-$CH_3OC_6H_4$— из копланарности с системой VIII. В дизамещ. фенилфульвенах незамещ. фенильное кольцо может выворачиваться, не выводя из копланарности с VIII замещ. фенильное кольцо. Зависимость поляризуемости от характера пара-заместителя подтверждается УФ-спектрами. Все УФ спектры исследованных соединений имеют две сильные полосы и плечо при 25 000—26 000 *см*$^{-1}$; последние соответствуют длинноволновой слабой полосе VIII. Коротковолновая сильная полоса (40 000—44 000 *см*$^{-1}$) не имеет аналогии в спектре VIII; длинноволновая сильная полоса испытывает батохромный и гипсохромный сдвиги тем большие, чем сильнее электронодонорные свойства пара-заместителя. Наибольший сдвиг наблюдается у V 25 641 *см*$^{-1}$ вместо 41 320 *см*$^{-1}$ для VIII. Сравнение с соответствующими замещ. стирола и стильбена показывает, что электронодонорная группа в фенильном ядре производных VIII оказывает наиболее сильное влияние на поглощение. УФ-спектры *n*-метоксифенилпроизводных VIII так же, как и мол. рефракция, указывают на стерич. препятствия при наличии метильной группы, угол скручивания для III составляет 30°. Измерение УФ-спектра и μ I в CS_2, C_6H_6 и C_7H_{16} указывает на отсутствие взаимодействия с р-рителем. Сравнение ИК-спектров фенилфульвенов со спектрами VIII, диазоциклопентадиена (IX) и ферроцена (X) показывает, что циклопентадиеновое кольцо в фенилфульвенах приобретает заметно более отрицательный характер (ближе к структуре Б), чем в VIII. Увеличение электронодонорных свойств пара-заместителей вызывает смещение полос 890—910 *см*$^{-1}$ и 710—740 *см*$^{-1}$ к бо́льшим частотам. Для группы *n*-$N(CH_3)_2$ полоса 1430—1450 *см*$^{-1}$ сдвигается к 1390—1400 *см*$^{-1}$, как у IX и X. Полоса 1300—1335 *см*$^{-1}$, отсутствующая у IX и X, расщепляется у метоксизамещ. фенилфульвенов. Измерение μ I и II в жидком состоянии при 20—50° указывает на отсутствие ассоциации. Прибавлением *n*-метилацетофенона и циклопентадиена к р-ру KOH в CH_3OH получают II, выход 27%, т. кип. 117,5°/ /0,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,6330, d_4^{20} 1,0011. Аналогично получены: из *n*-метоксиацетофенона III, выход 5,6%, т. кип. 127°/ /0,3 *мм*, т. пл. 66—67°, $n^{75}D$ 1,6219, d_4^{75} 0,9895; из анисового альдегида IV, выход 9,1%, т. пл. 70,5° (из сп., петр. эф.); из *n*-диметиламинобензальдегида V, выход 30%, т. пл. 106,5°; из *n*-метоксибензофенона VI, выход 21%, т. пл. 83,5—84,5° (из сп.); из *n*-пиперидиноацетофенона, полученного из *n*-бромацетофенона и пиперидина, VII, выход 14%, т. пл. —17°, $n^{20}D \sim 1,673$ (VII на воздухе разлагается).

В. Якерсон

28617. **Строение β-динафтилдихингидрона. Кассебаум** (Die Konstitution des β-Dinaphthyldichinhydrons. Cassebaum Heinz), Chem. Ber., 1957, **90,** № 8, 1537—1547 (нем.)

Для изучения строения β-динафтилдихингидрона (I), образующегося из β-нафтохинона (II), сопоставлены окислительно-восстановительные потенциалы E_0 и УФ-спектры аналогов и производных I и II. 3,7-диметилнафтохинон-1,2 (III) и гидрохинон III (IV) дают

2,6,2′,6′-тетраметил-1,1′-динафтилдихинон-3,4,3′,4′ (V), но не хингидрон. При смешивании уксуснокислых р-ров III и гидрохинона V (VI) в отсутствие H_2SO_4 ни хингидрона, ни динафтилдихингидрона не образуется. 2,6,2′,6′-тетраметил-β-динафтилдихингидрон (VII) получают частичным восстановлением V H_2SO_3; HNO_3 окисляет VII в V, а $SnCl_2$ восстанавливает его в VI. VII также как и I существует в виде *о*- и *п*-хиноидных форм. E_0 4-α-нафтилнафтохинона-1,2 (VIII), 4-(2-метокси-1-нафтил)-нафтохинона-1,2 (IX), 4-(4-окси-1-нафтил)-нафтохинона-1,2 (X), II и I приблизительно равны (0,588—0,598 *в*). УФ-спектры VIII, IX, X и 4-(2-окси-1-нафтил)-нафтохинона-1,2 из-за невозможности сопряжения нафталиновых колец, благодаря отсутствию копланарности, аддитивно складываются из УФ-спектров II и нафталина, неролина, α- и β-нафтолов. УФ-спектр I в хлороформе можно составить из спектра II и β-нафтогидрохинона (XI). При замене р-рителя на CH_3OH спектр I изменяется, однако не выяснено, является ли это следствием изменения природы р-рителя или окисления XI кислородом воздуха. Сравнение дегидразного действия 2-оксинафтохинона-1,4 (XII), 4-оксинафтохинона-1,2 (XIII), 2-метоксинафтохинона-1,4 (XIV), 4-метоксинафтохинона-1,4 (XV) показывает, что XII, XIII и XIV являются неактивными в отличие от XV. Определение E_0 VIII (0,56 *в*) и 3,3′-диметокси-1,1′-динафтилхинона-4,4′ (0,67 *в*) в совокупности с остальными данными показывает, что I является 4-(3,4-диоксинафтил-1)-нафтохиноном-1,2 (*о*-хиноидная форма). Р-р 3,7-диметилнафтола в ацетоне с водн. р-ром нитрозодисульфоната калия и KH_2PO_4 дает III, т. пл. 151° (из сп.). Р-р III и IV в лед. CH_3COOH обрабатывают 50%-ной H_2SO_4 (100°, 15 мин.), затем HNO_3 (*d* 1,4), получают V, т. пл. 270—271° (из водн. диоксана). Обработкой α-нафтиламина H_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$ (75°, 7 час.; 100°, 5 час.), а затем $(CH_3CO)_2O$ получают 4,4′-диацетамино-1,1′-динафтил, т. пл. 363—364° (из нитробензола). Р-р 3,3′-динитро-1,1′-динафтила в диоксане гидрируют над скелетным Ni, получают 3,3′-диамино-1,1′-динафтил (XVI), т. пл. 268—269°. Нагреванием р-ра XVI в бензоле с $(CH_3CO)_2O$ получают 3,3′-диацетамино-1,1′-динафтил (XVII), т. пл. 319—320° (из водн. диметилформамида). Суспензию XVII в лед. CH_3COOH обрабатывают HNO_3 (*d* 1,4) (80—90°), получают 4,4′-динитро-3,3′-диацетамино-1,1′-динафтил (XVIII), т. пл. 303—304° (из лед. CH_3COOH). XVIII со спирт. р-ром NaOH (2 часа кипячения) дает 4,4′-динитро-3,3′-диокси-1,1′-динафтил (XIX), т. пл. 220—221° (разл.). Р-р XIX в диоксане обрабатывают эфирным р-ром CH_2N_2, получают 4,4′-динитро-3,3′-диметокси-1,1′-динафтил, т. пл. 289—291°. 4,4′-диметокси-1,1′-динафтил при обработке лед. CH_3COOH и HNO_3 (*d* 1,4) (кипение, 5 мин.) дает 3,3′-динитро-4,4′-диметокси-1,1′-динафтил (XX), т. пл. 224° (из лед. CH_3COOH). 3,3′-динитро-4,4′-диокси-1,1′-динафтил с эфирным р-ром CH_2N_2 дает XX. Гидрированием в диоксане над скелетным Ni XX переводят в 4,4′-диметокси-3,3′-диамино-1,1′-динафтил, т. пл. 182° (из водн. сп.). Диэтоксипроизводное получают аналогично, т. пл. 174° (из бзл.-сп.). В. Якерсон

28618. **К вопросу об электронной теории в органической химии.** Путохин Н. И., Сб. научн. тр. Куйбышевск. индустр. ин-та, 1957, вып. 7, 3—19

Автор считает, что бромамиды и бромимиды являются не N-бромпроизводными RC(=O)NHBr и RC-(OH)=NBr, а смешанными ангидридами бромноватистой к-ты и псевдокислот общей ф-лы RC(=NH)OBr, где атом Br несет положительный заряд. Исходя из этого предположения, перегруппировка Гофмана рассматривается как внутримолекулярный окислительно-восстановительный процесс. А. Вольпин

28619. **Синтезы с триарилвинилмагнийбромидами. α, γ-бисдифенилен-β-фенилаллил — устойчивый свободный радикал.** Кёлш (Syntheses with triarylvinylmagnesium bromides. α, γ-bisdiphenylene-β-phenylallyl, a stable free radical. Koelsch C. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4439—4441 (англ.)

В отличие от α, α, β, γ, γ-пентафенилаллилового и α, α, β-трифенил-γ-дифениленаллилового спиртов (J. Amer. Chem. Soc., 1932, 54, 3384), которые в кислой среде образуют производные индена, α, γ-бисдифенилен-β-фенилаллиловый спирт (I) неспособен к подобным превращениям вследствие экранированности орто-положений дифениленовых групп. При обработке I разб. р-ром H_2SO_4 в спирте или CH_3OH образуются с ~100%-ным выходом соответствующие эфиры, которые с NaHg дают сначала синий р-р моно-Na-органич соединения (II), а с избытком NaHg (40%) — три-Na-производное (III), при гидролизе образующее α, γ-бисдифенилен-β-фенилпропан (IV). I с р-ром HCl в C_6H_6 дает α, γ-бисдифенилен-β-фенилаллилхлорид (V), который при обработке Hg образует свободный радикал α, γ-бисдифенилен-β-фенилаллил (VI). Определение мол. веса показывает, что VI существует в виде димера (α = 5,6%). VI в твердом виде зеленый, р-ры VI красные; VI стоек по отношению к O_2; бромом медленно и NaHg быстро расщепляется на неидентифицируемые продукты. Термодинамич. исследования р-ции присоединения Na к VI (Keevil N. B., J. Amer. Chem. Soc., 1957, 59, 2104), а также физико-хим. методы анализа подтвердили возможность существования VI в виде свободного радикала необычной стойкости. 6 *г* I в 360 *мл* горячего CH_3OH охлаждают и смешивают с 5 *мл* конц. H_2SO_4 в 20 *мл* CH_3OH, через 10 час. выпадает метиловый эфир I (VII), выход 5,7 *г*, т. пл. 184—186° (из бзл.-лигр.); этиловый эфир I, т. пл. 187—190°. С тетраметилендибромидом (VIII) II не реагирует; с фенилизоцианатом (IX) и бензилхлоридом (X) р-ция идет, но кристаллич. производные не получены. CO_2, IX, X кристаллич. аддуктов с III не образуют, а VIII дает II. При гидролизе III получен IV, выход 0,6 *г*, т. пл. 236—237° (из CH_3COOH). 16 *г* I в миним. кол-ве сухого C_6H_6 охлаждают до 15°, прибавляют несколько *г* порошка $CaCl_2$ и пропускают ток сухого HCl (1 час), получают V, т. разл. 145—155° (из бзл.-лигр.). 12 *г* V в 200 *мл* эфира встряхивают с 50 *г* Hg (12 час.), фильтруют, р-р промывают эфиром, экстрагируют горячим C_6H_6, получают 5,8 *г* VI · C_6H_6, т. пл. 222—224° (из бзл.); при нагревании (100°, 2 часа в вакууме) получают коричневые иглы VI, т. пл. 188—191° (из CH_3COOH). Красный р-р VI в ацетоне синеет в присутствии твердого KOH; окраска исчезает при добавлении воды. Эфирный р-р VI с 40% NaHg синеет, затем краснеет. При гидролизе VI образуется с ~100%-ным выходом IV, при восстановлении VI Na в амиловом спирте также получен IV. VI при окислении хромовой к-той в CH_3COOH дает C_6H_5COOH и флуоренон.

В. Райгородская

28620. **Дипольные моменты и трансаннулярное азот-карбонильное взаимодействие в циклических аминокетонах.** Леонард, Морроу, Роджерс (Electric moments and transannular nitrogen-carbonyl interaction in cyclic aminoketones. Leonard Nelson J., Morrow Duane F., Rogers Max T.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5476—5479 (англ.)

Рассматриваются конформации различных циклич. аминокетонов на основании данных об их дипольных

моментах. Взаимодействием пиридиндиальдегида-2,6 (I) с $CH_2(COOH)_2$ (II) получена пиридиндиакриловая-2,6 к-та (III), которая последовательным гидрированием, метилированием и этерификацией превращена в диэтиловый эфир 1-метилпиперидиндипропионовой-2,6 к-ты (IV). Из IV циклизацией по Дикману с последующим гидролизом и декарбоксилированием получен 11-метил-11-азобицикло-[5,3,1]-гендеканон-4 (V)

Определены (в C_6H_6; 25°) дипольные моменты (μ): V, 4,87; псевдопелльтьерин (VI), 2,75; 1-этилпиперидон-4 (VII), 2,95; 1-метилпиперидин, 0,80. ИК- и УФ-спектры для V показывают, что кетон существует главным образом в форме (*A*), где осуществляется трансаннулярное CO—N-взаимодействие с частичным разделением зарядов. Получен перхлорат V, т. разл. $>330°$, в котором осуществляется полное разделение зарядов [N+, CO−]. Высокое значение $\mu_{найд}$ для V (на 1,27 *D* выше $\mu_{выч}$) подтверждает частичное разделение зарядов (на 11—12%) и структуру *A*. Сравнением найденных и вычисленных величин μ для различных конформаций и изучением мол. моделей определены наиболее выгодные конформации V и VI. ИК- и УФ-спектры и $\mu_{найд}$ для VI показывают, что в нем отсутствует трансаннулярное C—N-взаимодействие. Для VII $\mu_{выч}$ для формы кресла и $\mu_{найд}$ очень близки, а небольшая разница отнесена за счет примеси формы ванны. Взаимодействием 0,74 моля I и 3,02 моля II в 600 *мл* пиридина и 10 *мл* пиперидина (∼ 100°, 2 часа; кипячение 4 часа) получают III, выход 78% (неочищ.), т. разл. $>315°$ (из водн. 66%-ного диметилформамида). 0,23 моля III в 640 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют (PtO_2; 4 *ат*, 60°) до пиперидиндипропионовой-2,6 к-ты (VIII); VIII·HCl, т. пл. 207—208° (из лед. CH_3COOH). К неочищ. VIII прибавляют 90 *мл* 88%-ной HCOOH (охлаждение) и 0,24 моля 36%-ного р-ра HCHO (25°, 1 час; ∼100°, 20 час.; добавление 0,08 моля HCHO во время нагревания), добавляют 40 *мл* 12 н. HCl и после удаления р-рителя получают хлоргидрат 1-метилпиперидиндипропионовой-2,6 к-ты (IX·HCl), т. пл. 228,5—229,5° (из сп.-этилацетата). Неочищ. IX·HCl этирифицируют, нагревая (72 часа, кипячение) с 150 *мл* абс. спирта, 150 *мл* C_6H_6 и 0,3 *г* n-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (X), выход IV 93%, т. кип. 115—120°/0,1 *мм*, $n^{23}D$ 1,4651. 0,16 моля IV в 800 *мл* абс. ксилола прибавляют за 104 часа при очень быстром перемешивании к *трет*-C_4H_9OK (из 0,35 *г-атома* K и избытка *трет*-C_4H_9OH) в 1,4 *л* ксилола; смесь нагревают 7 час., извлекают продукт 600 *мл* 12 н. HCl и 300 *мл* 6 н. HCl, к HCl (р-ру) добавляют 400 *мл* 12 н. HCl, нагревают 24 часа, концентрируют до 250 *мл*, подщелачивают, выход V 23%, т. пл. 137—142° (возгонка при 80°/0,1 *мм*); пикрат, т. разл. $>312°$ (из воды-сп., 2:1). Перхлорат VI, т. пл. 256—258°. Соль VI с X, т. пл. 171—172° (из абс. сп.). Приведены ИК-спектры III, V, VI, перхлоратов V и VI, *n*-толуолсульфоната VI и УФ-спектры V и VI. Н. Волькенау

28621. Основность ненасыщенных углеводородов и образование комплексов их с хлористым и бромистым водородом при низких температурах. **Террес, Ассеми** (Beiträge zur Kenntnis der Basizität von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und deren Komplexbildung mit Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff bei tiefen Temperaturen. Terres Ernst, Assemi M. Taghi), Brennstoff-Chemie, 1956, 37, № 17—18, 257—263 (нем.)

Изучены диаграммы плавления 20 бинарных систем ароматич. и олефиновых углеводородов с HCl и HBr. Ароматич. углеводороды образуют с HCl и HBr при низких т-рах достаточно стабильный комплекс в мол. соотношении 1:1, *n*-кумол дает комплекс с 2 молекулами галоидоводорода. Основность углеводородов повышается с увеличением числа алкильных групп в ароматич. ядре, причем заместитель в мета-положении оказывает большее влияние, чем в орто- или пара-положениях. Из исследованных олефинов — циклогексен (I), октен-1, нонен-1, децен-1, 1-метилциклогексен (II) и триметилэтилен (III) только I дает комплекс (в мол. отношении 1:1). II и III реагируют с образованием хлорированных углеводородов. Авторы считают, что причиной комплексообразования является взаимодействие π-электронов двойной связи с полярной молекулой галоидоводорода с образованием π-комплексов. Н. Кельцев

28622. Индуктивные влияния алкилгрупп в электрофильном ароматическом замещении. **Де-ла-Мар** (Inductive effects of alkyl groups in electrophilic aromatic substitution. De la Mare P. B. D.), Chemistry and Industry, 1957, № 43, 1419—1420 (англ.)

Возражая против утверждения (РЖХим, 1958, 14301) о наличии электромерного эффекта *трет*-C_4H_9-группы в р-ции нитрования 3-нитро-*трет*-бутил-бензола, автор указывает на необходимость более глубокого эксперим. обоснования подобных выводов, и в частности, на необходимость исследования кинетики р-ции и вычисления парц. скоростей нитрования для различных положений NO_2-группы. Г. Балуева

28623. Исследования в области стереохимии. XXVI. Сольволитическая перегруппировка в системе 1,2-дифенил-2-метилбутанола-1. **Крам, Аллингер** (Studies in stereochemistry. XXVI. Solvolytic rearrangements in the 1,2-diphenyl-2-methyl-1-butanol system. Cram Donald J., Allinger Janet), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2858—2865 (англ.)

Исследован сольволиз оптически деятельных форм тозилатов *трео*-(I) и *эритро*-1,2-дифенил-2-метилбутанола-1 (II) (см. РЖХим, 1956, 32331) в безводн. CH_3COOH и в HCOOH. Основными продуктами сольволиза являются ацетаты и формиаты соответствующих *трео*-(III) и *эритро*-спиртов (IV) и 1,1-дифенил-2-метилбутанола-2 (V). (III—V свободные спирты). Кроме того, образуется смесь (VI) 1,1-дифенил-2-метиленбутана, 1,1-дифенил-2-метилбутена-2 и 1,1-дифенил-2-метилбутена-1 (VII). Омыление продуктов сольволиза производилось действием $LiAlH_4$. Изучением ИК-спектра спирт. фракции установлено следующее содержание спиртов в продуктах омыления (указаны исходный тозилат, р-ритель, % V, III и IV на основании сравнения интенсивности полос при 1355, 1054 и 895 $см^{-1}$): (+)-I, CH_3COOH, 19, 22, 64; (+)-II, CH_3COOH, 24, 32, 45; (−)-I, HCOOH, 65, 15, 23; (−)-II, HCOOH, 70, 6, 26. Изучение смесей известного состава показало, что ошибка при определении V не превышает 2%, тогда как ошибка определения III и IV значительна. Поэтому продукт омыления обрабатывали щелочью в условиях, в которых V распадается на метилэтилкетон (VIII) и дифенилметан (IX), а III и IV не изменяются. Состав выделенных этим путем смесей III и IV определялся спектральным и поляриметрич. анализами. Указаны исходный тозилат, р-ритель, % III и IV на основании интенсивности полос при 1054 и 895 $см^{-1}$ (в скобках то же для 916 и 885 $см^{-1}$), % III и IV по данным поляриметрич. анализа: (+)-I, CH_3COOH, 30, 73 (28, 75), 30, 70; (+)-II, CH_3COOH, 47, 55 (43, 62), 44, 56; (−)-I, HCOOH, 58, 45 (57, 47), 54, 46; (−)-II, HCOOH, 26, 76 (27, 74), 25, 75. Судя по окраске 2,4-динитрофенилгидразонов (ДНФГ), при щел. обработке продуктов формолиза наряду с VIII и IX образуются

также следы ароматич. кетонов, возможно, ацетофенона или пропиофенона, что указывает на наличие в продукте сольволиза 2,3-дифенилпентанола-3 или 2,3-дифенилпентанола-2. Анализ **VI** производился путем озонирования **VI** и спектрального определения соотношения 1,1-дифенилбутанона-2 (**X**), 1,1-дифенилпропанона-2 (**XI**) и бензофенона (**XII**) в продукте озонолиза. Указаны исходный тозилат, р-ритель, выход **VI** в% (считая на тозилат), % **X**, **XI**, **XII**: (+)-**I**, CH_3COOH, 67, 14, 67, 11; (+)-**II**, CH_3COOH, 55, 11, 69, 11; (—)-**I**, HCOOH, 49, 3, 68, 9; (—)-**II**, HCOOH, 42, 8, 72, 16. Контрольными опытами установлено, что ацетаты **III** и **IV** в условиях сольволиза не переходят друг в друга. Формиаты **III** и **IV** не были получены; по аналогии с формиатами стереоизомерных 1,2-дифенилпропанолов-1 (РЖХим, 1956, 68205) авторы считают, что они образуются быстрее, чем переходят друг в друга. Полученные результаты показывают, что C_6H_5-группа мигрирует значительно легче, чем алкильная. Относительное кол-во продуктов перегруппировки несколько меньше в CH_3COOH и больше в HCOOH, являющейся менее нуклеофильным и более ионизирующим агентом. В HCOOH процесс этерификации (без перегруппировки) протекает несколько более стереоспецифично с сохранением конфигурации исходного в-ва, тогда как в CH_3COOH этот процесс идет преимущественно с обращением. Авторы считают, что основное переходное состояние при ацетолизе в отношении пространственного расположения реагирующих центров аналогично активированному комплексу р-ции S_N2. Относительное преобладание *трео*-формы при ацетолизе как **I**, так и **II** объясняется стерич. влиянием заместителей при β-С-атоме, располагающихся в переходном состоянии таким образом, чтобы обеспечить цисоидную ориентацию замещающего агента и β-CH_3-группы. В отличие от ацетолиза формолиз проходит в основном с участием C_6H_5-группы через фенониевый ион, который стабилизируется с сохранением исходной конфигурации, либо с миграцией C_6H_5-группы. Последний процесс приводит к **V** или к третичному карбониевому иону $CH_3(C_2H_5)C^+CH(C_6H_5)_2$, который затем переходит в **VI**. По-видимому, в HCOOH фенониевый ион стабилизируется преимущественно по первому, а в CH_3COOH — по второму пути. Сравнительно низкий выход **VII** в обоих р-рителях, вероятно, объясняется влиянием стерич. факторов. На основании этих и ранее полученных данных авторы рассматривают зависимость механизма перегруппировки Вагнера — Меервейна от природы немигрирующих заместителей. Смесь 100 *мл* C_6H_6, 8,95 *г* (+)-**IV** и 1,5 *г* K кипятят 4 часа в атмосфере N_2, при 0° добавляют 7,16 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$, перемешивают 30 мин., фильтруют, из фильтрата выделяют (+)-**II**, выход 43%, т. пл. 52° (разл.; из эф.-пентана), $[\alpha]D$ +60,2° (*c* 3,9; хлф.). Аналогично из 8,7 *г* (—)-**IV** получают (—)-**II**, выход 69%, т. пл. 54° (разл.), $[\alpha]^{25}D$ —59,8° (*c* 3,7; C_6H_6). В тех же условиях (+)-**III** и (—)-**III** дают неустойчивые (+)-**I**, выход 74%, т. пл. 54° (разл.), и (—)-**I**, выход 53%, т. пл. 56° (разл.). Сообщение XXV см. РЖХим, 1956, 77973. Л. Бергельсон

28624. Исследования в области стереохимии. XXVII. Влияние конформаций на природу мигрирующей группы при дезаминировании 3-фенилбутиламина-2. Крам, Мак-Карти (Studies in stereochemistry. XXVII. Conformational control of the migrating group in the deamination of 3-phenyl-2-butylamine. Cram Donald J., McCarty John E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2866—2875 (англ.)

При дезаминировании оптически чистых стереоизомеров *трео*-(**I**) и *эритро*-3-фенилбутиламина-2 (**II**) действием HNO_2 в среде CH_3COOH и последующем омылении продукта р-ции действием $LiAlH_4$ получены *трео*-(**III**) и *эритро*-3-фенилбутанол-2 (**IV**), 1-фенил-2-метилпропанол-1 (**V**) и 2-фенилбутанол-2 (**VI**) в следующих пропорциях [указаны исходный амин, кол-ва оптически активного **III**, *рац*-**III**, оптически активного **IV**, *рац*-**IV**, оптически активного **V**, *рац*-**V**, **VI** (всюду указано процентное содержание в спиртовой фракции), общий выход спиртовой фракции в %]: **I**, 6,19, 14, 5, 5, 27, 24, 50; **II**, 6,0, 68, 0, 0,2, 6, 20, 50. Наряду со спиртами при дезаминировании **I** и **II** образуется также 3-фенилбутен-1 (**VII**) (11% из **I** и 4% из **II**). Изучение оптич. активности 3-фенилбутана (**VIII**), полученного гидрированием **VII**, показало, что **VII** образуется в случае **I** полностью, а в случае **II** на 80% путем стереоспецифичного процесса (без рацемизации). Полученные результаты показывают, что в случае **I** β-CH_3-группа мигрирует в 1,5 раза быстрее C_6H_5-группы, тогда как в случае **II** C_6H_5-группа мигрирует в 8 раз быстрее CH_3-группы. Миграция C_6H_5-группы происходит менее стереоспецифично, чем при ацетолизе тозилатов **III** и **IV** (см. Cram D. J., J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 3863; 1952, **74**, 2129, 2137). По-видимому, основная масса **III** и **IV** реагирует через промежуточные циклич. *цис*- и *транс*-фенониевые ионы (**IX** и **X**). Образование небольших кол-в *рац*-**IV** из активного **I** и оптически ак-

IX, X; XI, XII; схема A

IX, **XI** R = H, R' = CH_3; **X**, **XII** R = CH_3, R' = H

тивного **III** из **II** вызвано тем, что **IX** и **X** частично переходят в нециклич. («классические») карбониевые ионы. Миграция CH_3-группы при дезаминировании **I** свидетельствует, по мнению авторов, о переходе **I** в метилкарбониевый ион (**XI**), который может стабилизироваться, превращаясь при действии CH_3COOH в оптически активный ацетат **V**, либо изомеризоваться в нециклич. карбониевый ион $C_6H_5C^+HCH(CH_3)_2$, присоединяющий ацетат-ион с образованием *рац*-ацетата **V**. Аналогичный метилкарбониевый ион (**XII**) может образовываться из **II**. При этом **I** дает относительно большее кол-во оптически активного **V**, чем **II**, что объясняется большей устойчивостью **XI** по сравнению с **XII**, в котором C_6H_5- и CH_3-группы *цис*-ориентированы. Авторы считают, что первой стадией р-ции дезаминирования является образование диазониевых ионов, которые затем отщепляют N_2, переходя в карбониевые ионы. Стерич. направленность процесса дезаминирования авторы объясняют, исходя из следующих предположений: 1) конформация карбониевого иона соответствует конформации диазониевого иона, 2) при распаде диазониевого иона образуется «горячий» карбониевый ион, обладающий большой энергией, который поэтому столь неустойчив, что реагирует быстрее, чем меняет свою конформацию, 3) в карбониевом ионе мигрирует только тот заместитель, который находится, исходя из конформации исходного амина, в одной плоскости со свободной вакантной *p*-орбитой карбониевого С-атома (заместитель *a* в схеме *A*). В случае **I** этим заместителем является CH_3-группа, а в случае **II** — C_6H_5-группа. Поэтому в случае **I** мигрирует главным образом CH_3, а в случае **II** — группа C_6H_5. (+)-**I**, (—)-**I** и (+)-**II** получены, как описано ранее (РЖХим, 1956, 39415), (—)-**II** ($n^{25}D$ 1,5157, $\alpha^{26}D$ —9,21°) синтезирован из оптически чистого тозилата (—)-**IV** через соответствующий бензамид. Пользуясь правилом Фрейденберга (Ber., 1930, **B63**, 2380), авторы приписывают (+)-**I** и (+)-**II** L-конфигурацию. Расщеплением рацемич. кислого фталата **V** через бруциновую соль получают активный кислый фталат **V**, выход 24%, т. пл. 93,6—94,1°, $[\alpha]^{23}D$ +45,1° (*c* 3,5; хлф.), гидролиз которого приводит к (+)-**V**, выход 94%, $n^{23}D$ 1,5113, $\alpha^{23}D$ +20,6°, $[\alpha]^{23}D$ +48,3°

(с 6,7; эф.). Ранее описанным методом (см. ссылку выше) синтезированы: ацетат L-(—)-III, $n^{25}D$ 1,4877, $[\alpha]^{25}D$ —7,8° и ацетат, D-(+)-IV, $n^{25}D$ 1,4877, $[\alpha]^{26}D$ +32,38°; ацетат (+)-V, выход 96%, $n^{25}D$ 1,4853, $\alpha^{26}D$ +104,68°. Л. Бергельсон

28625. **Механизм реакций обмена между галоидацилами и молекулярными галоидами. Голдман, Нойе** (Mechanisms of exchange reactions between acyl halides and molecular halogens. Goldman Alex, Noyes Richard M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5370—5375 (англ.)

Изучена кинетика обмена между CH_3COJ (I) и J_2^{131} в гексане (II), между C_6H_5COJ (III) и J_2^{131} в II, CCl_4, C_6H_5Cl и CH_2ClCH_2Cl, между C_6H_5COBr (IV) и Br_2^{82} в CCl_4 при 0, 25 и 40°. В I обмен идет быстро, однако разделение компонентов смеси произвести не удалось.

А; *Б*

В III обмен происходит со скоростью $R = k_1[III][J_2] + k_2[III][J_2]^2$, где k_1 и k_2 сильно зависят от диэлектрич. постоянной р-рителя. Галоидный обмен в случае IV идет по тому же ур-нию скорости, но медленнее, чем у III. Показано, что в условиях опыта не происходит галоидирования ароматич. ядра. На основании изменения цвета при смешении р-ров J_2 и III делается заключение об образовании комплекса между ними в процессе р-ции. Отсутствие ускоряющего действия света свидетельствует о несущественности влияния радикальных процессов на обмен. Увеличение скорости обмена под действием воды объясняется ее гидролизующим действием. Отмечено сильное ускоряющее действие малых кол-в J_2 на обмен между IV и Br_2. Результаты трактуются как следствие обмена, идущего по двум параллельным механизмам: бимолекулярному — через переходное состояние типа *А*, поляризованное в такой степени, что образуется ионная пара $C_6H_5CO^+J_3^-$, и тримолекулярному — через переходное состояние *Б*. В. Антоновский

28626. **Реакции пространственно затрудненных α-замещенных кислот. V. Влияние β-метильной группы на катализируемую кислотой перегруппировку. Вон, Шёнталер** (Reactions of hindered α-substituted acids. V. The effect of a β-methyl group on the acid-catalyzed rearrangement. Vaughan Wyman R., Schoenthaler A. Charles), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 21, 5777—5780 (англ.)

При действии HBr в толуоле на дибензобицикло-[2,2,2]-октатриенкарбоновую-2 к-ту (I) образуется *цис*-3-бромдибензо [2,2,2]-бициклооктадиенкарбоновая-2 к-та (*цис*-II), а при действии HBr в CH_3COOH — *транс*-II (вероятно, за счет эпимеризации *цис*-II). В противоположность этому при действии HBr-CH_3COOH на 3-метилдибензо-[2,2,2] - бициклооктатриенкарбоновую-2 к-ту (III) образуется продукт (IV), изомерный ожидаемому бромиду; вероятно, дибензо-[3,2,1]-бициклооктадиеновая система (не дает антрахинона при окислении $KMnO_4$). Роль CH_3-группы в перегруппировке дибензо-[2,2,2]-бициклооктадиеновой системы в дибензо-[3,2,1]-бициклооктадиеновую систему отмечалась и раньше: а) 2-окси-3-метилдибензо-[2,2,2]-бициклооктадиен-*транс*-дикарбоновая-2,3 к-та (V) под действием 48%-ной HBr переходит в δ-лактон 2-*экзо*-окси-6-метил-3,4,7,8-дибензо-[3,2,1] - бициклооктадиен-*цис*-дикарбоновой-2,6 к-ты (VI) (Vaughan W. R., Milton K. M., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 5623), в то время как 2-оксидибензо-[2,2,2]-бициклооктадиен-*транс* - дикарбоновая-2,3 к-та, так и не перегруппировывается; б) ангидрид 2-хлор-3-метилдибензо-[2,2,2]-бициклооктадиен-*цис*-дикарбоновой-2,3 к-ты (VII) перегруппировывается очень легко (см. сообщение IV, РЖХим, 1955, 48814). Из обсуждения трех примеров перегруппировки (III, V и VII) сделан вывод, что действие CH_3-группы в случае III объясняется ее электронным влиянием, стабилизирующим промежуточно образующийся карбониевый ион, и пространственным, экранирующим влиянием (препятствует присоединению к карбониевому иону Br^-). В случае VII CH_3-группа тоже оказывает пространственное и, в меньшей степени, электронное влияние. С помощью спец. опыта показано, что непосредственное участие CH_3-группы в перегруппировке исключается, так как перегруппировка оптически активной (ОА) V приводит к ОА VI, чего не могло бы быть в случае промежуточной стадии с CH_3-мостиком. Авторы называют влияние CH_3-группы в случае V «структурным». В р-р 0,012 моля I в 300 *мл* толуола пропускают HBr (0°, 2 часа), выход *цис*-II 44% (неочищ.), т. пл. 205,5—206,5° (разл.; из водн. CH_3COOH); метиловый эфир (CH_2N_2), т. пл. 192,5—193,5° (из CH_3OH-воды). 0,662 ммоля *цис*-II обрабатывают 20 *мл* 30%-ной HBr в CH_3COOH (15—20°, 3 недели), в р-ре получают *транс*-II, выход 68%, т. пл. 216—216,5° (разл.; из водн. CH_3COOH). *Транс*-II получают также: а) взаимодействием 0,0137 моля β-бромакриловой к-ты и 0,0137 моля антрацена в присутствии гидрохинона в толуоле (кипячение 12 дней), после сублимации (100°/0,1 *мм*) и перекристаллизации из водн. CH_3COOH, выход 32%; метиловый эфир, т. пл. 125—126° (из CH_3OH-воды); б) действием 75 *мл* 30%-ного р-ра HBr в CH_3COOH на 0,0269 моля I (15—20°, 18 час.), выход 57%. При действии 25 *мл* 30%-ного р-ра HBr в CH_3COOH на 0,00305 моля III (15—20°, 4 дня) получают IV, выход 7%, т. пл. 178—179,5° (разл.; из ксилола). V разделяют на оптич. антиподы в виде соли с бруцином (кипячение в спирте 1 час), разлагают соль с т. пл. 185—187° (разл.) действием ²/₃%-ного р-ра KOH, подкисляют и получают ОА V, т. пл. 211—212° (разл.; из C_6H_5Cl), $[\alpha]^{28}D$ —28,7° (сп., *с* 4,61 *г*/100 *мл*, *l* 10 *см*,

II; I, III; IV

I R = H; III R = CH_3; *цис*-II X = Br, Y = H; *транс*-II Y = Br, X = H

как и в остальных случаях). VI разделяют на оптич. антиподы в виде соли с хинином (в сп.), разлагают соль, т. пл. 221—222° (разл.), $[\alpha]^{28}D$ —209° (диметилформамид, *с* 5,55 *г*/100 *мл*), действием 10%-ной HCl получают ОА VI·H_2O, т. разл. 118—145°, $[\alpha]^{28}D$ —253° (сп., *с* 6,25 *г*/100 *мл*). Взаимодействием 0,00173 моля ОА V с 75 *мл* 48%-ной HBr (~100°, 24 часа) получают ОА VI·H_2O, выход 69%, $[\alpha]^{23}D$ +256° (сп., *с* 7,95 *г*/100 *мл*). Н. Волькенау

28627. **Реакции, близкие к пинаколиновой перегруппировке. Часть 1. Катализируемая кислотами перегруппировка 2-метилпропандиола-1,2 и его простых эфиров. Ли, Вернон** (Reactions related to the pinacol-pinacone rearrangement. Part I. The acid-catalysed rearrangement of 2-methylpropane-1:2-diol and its ethers. Ley J. B., Vernon C. A.), J. Chem. Soc., 1957, July, 2987—2993 (англ.)

Показано, что перегруппировка в кислой среде 2-метил-пропандиола-1,2 (I), 1,2-диметокси-2-метилпропана (II) и 1-метокси-2-метилпропанола-2 (III) приводит к изобутиральдегиду (IV) или, при проведении р-ции в безводн. CH_3OH, к ацеталю IV. Метилэтилкетон при этом не получается. Изучена скорость перегруппировки I в IV в разных к-тах и показано, что эта р-ция имеет 1-й порядок, причем скорость р-ции зависит от

функции кислотности Хамметта. Скорость р-ции определяется скоростью образования иона карбония: $(CH_3)_2C(O+H_2)CH_2OH \rightarrow (CH_3)_2C^+CH_2OH$. Р-ция в 0,93 *M* H_2SO_4 в H_2O протекает в 2,28 раза медленнее, чем в 95% D_2O. Исследование перегруппировки II в 2 *M* $HClO_4$ в присутствии H_2O^{18} при 72,9° показало, что перегруппировка идет без участия промежуточного продукта окисного строения и без разрыва связи CH_3—O, так как выделенный при р-ции CH_3OH имел нормальный изотопный состав кислорода. Исследование перегруппировки II в безводн. CH_3OH, содержащем

$$II \rightarrow (CH_3)_2C^+CH_2OCH_3 \rightarrow (CH_3)_2C\overset{H}{\overset{+}{=\!=\!=}}CHOCH_3 \rightarrow (CH_3)_2CHC^+HOCH_3$$

CH_3OD, показало, что на 67% водородный сдвиг происходит внутримолекулярно (см. схему). 33% образующегося $(CH_3)_2CHCH(OCH_3)_2$ (V) содержат 1 атом D, внедрившегося в V за счет протекания р-ции через олефин. К смеси *трет*-C_4H_9OH и H_2O_2 добавлен безводн. Na_2SO_4, спиртовый слой отделен, высушен Na_2SO_4 и насыщен изобутиленом. После обработки смеси OsO_4 и фракционирования получен I (т. кип. 74°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,4309). II и III получены при метилировании I $(CH_3)_2SO_4$ и CH_3J соответственно. V (т. кип. 101,5—102°/760 *мм*, $n^{25}D$ 1,3850) получен из IV при кипячении с CH_3OH в присутствии $CH_3C_6H_4SO_3H$. Кинетика р-ции определялась полярографически по скорости образования IV, а в случае I также титрованием периодатом по скорости исчезновения I. Р. Кудрявцев

28628. Реакции, близкие к пинаколиновой перегруппировке. Часть II. Судьба иона карбония, образованного из 2-метилпропандиола-1,2. Ли, Вернон (Reactions related to the pinacol-pinacone rearrangement. Part II. The fate of the carbonium ion derived from 2-methylpropane-1 : 2-diol. Ley J. B., Vernon C. A.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3256—3262 (англ.)

Изучены превращения 2-метилаллилового спирта (I), 2-хлор-2-метилпропанола-1 (II) и 1,2-эпокси-2-метилпропана (III) в кислой среде при 72,9°. I и II дают при этом изобутиральдегид (IV) и 2-метилпропандиол-1,2 (V) приблизительно в одинаковом отношении (1 : 3). Авторы объясняют это тем, что в обоих случаях имеет место промежуточное образование одного и того же иона карбония $(CH_3)_2C^+CH_2OH$ (VI). V может в условиях р-ции превращаться в IV, поэтому для доказательства того, что IV и V возникают одновременно, проведена р-ция I с водн. р-ром $HClO_4$ при низкой температуре, когда V стабилен. При этом была получена смесь IV и V в отношении 1 : 3. Изучение кинетики сольволиза II показало, что эта р-ция подчиняется ур-нию 1-го порядка. При сольволизе III также получаются IV (2,7—4,9%) и V (96,8—92,5%). Несмотря на то, что, по мнению авторов, сольволиз III тоже протекает с промежуточным образованием иона VI соотношение продуктов р-ции при этом получается иным, чем в случае I или II. Авторы объясняют эту разницу специфич. характером иона VI, образующегося из III, проявляющемся в том, что VI начинает взаимодействие с водой, приводящее к V, еще не приняв равновесное конформационное положение, при котором наиболее благоприятны условия для миграции водорода. При щел. гидролизе 1-хлор-2-метилпропанола-2 (VII) получен III (т. кип. 50—51°, $n^{26}D$ 1,3700), из которого под действием р-ра HCl в эфире получается смесь II и VII (1 : 1).

Р. Кудрявцев

28629. К химизму перемещения арила при перегруппировке Бекмана. II. Хейсген, Витте, Уги (Zum Chemismus der Arylwanderung bei der Beckmann-Umlagerung, II. Huisgen Rolf, Witte Josef, Ugi Ivar), Chem. Ber., 1957, 90, № 9, 1844—1849 (нем.)

Определены скорости изомеризации тринитрофениловых эфиров (ТЭ) 1,2-бензоцикленоноксимов. Ниже приведены $k \cdot 10^6$ сек$^{-1}$ при 70° и *E ккал* для ТЭ *анти*-оксимов следующих кетонов: α-инданона (I) — неизмеримо мала: α-тетралона (II), 0,02, —; 1,2-бензосуберона (III) 1865, 24,2; 1,2-бензоциклооктенона (IV) 429000; 20,2; и *син*-оксимов, 1,2-бензосуберона (V) 6,43; 26,4; 1,2-бензоциклооктенона (VI) 2,96; 27,8 (приставки *анти*- и *син*- определяют относительное расположение ароматич. ядра и оксимного гидроксила). Возрастание скорости изомеризации при переходе от 6- к 8-членным кольцам у антиоксимов связано с образованием промежуточного циклич. иона (VII), который переходит в конечный продукт циклизации (VIII) по правилам бекмановской перегруппировки. Умень-

$\overline{OR}$

C=NOR, $(CH_2)_{n-3}$ → VII → VIII [N(R)CO, $(CH_2)_{n-3}$] ; IX [CO—N—R, $(CH_2)_{n-3}$]

R = 2,4,6-$(NO_2)_3C_6H_2$

шение скорости перегруппировки с укорочением цепи катиона VII объясняется деформацией углов, сопровождаемой повышением энергии катиона VII и увеличением уровня энергии исходного ТЭ из-за стерических препятствий сопряжению. В случае *син*-оксимов образуется продукт (IX). Сравнение скорости перегруппировок 8-членных *син*- и *анти*-ТЭ показывает, что арильный радикал мигрирует в 140 000 раз быстрее алкильного. I был приготовлен из инданоноксима и пикрилхлорида (X) по методу, описанному ранее (Charman, Howis, J. Chem. Soc., 1933, 806) с выходом 68%, т. пл. 186—186,5°. Аналогично получен II, выход 78%, т. пл. 165,5°. V получен из X в смеси пиридина и ацетона, выход 10—19,5%, т. пл. 156—157° (из смеси ацетона и метанола). Из маточного р-ра выделен III, выход 18%, т. пл. 107°. VI приготовлен из *син*-оксима 1,2-бензоциклооктенона и X и NaOH в ацетоне при 0°, выход 61%, т. пл. 144—145° (разл.). Неустойчивый IV получен из оксима и V при 25° в ацетоновом р-ре с добавкой $(C_2H_5)_3N$, выход 76%, т. пл. 81°. N-тринитрофенилбензосуберонизоксим получен нагреванием III в $C_2H_4Cl_2$, выход 83%, т. пл. 199—200°. Из V и VI в тех же условиях образуются соответствующие лактамы IX с выходами соответственно 83%, т. пл. 224°, и 74%, т. пл. 212°. При выдерживании IV в $C_2H_4Cl_2$ кристаллизуется N-тринитрофенил-1,2-бензлактам, выход 84%, т. пл. 207—209°. Даны УФ-спектры полученных соединений. Сообщ. I см. РЖХим, 1958, 21329. А. Я.

28630. Перегруппировка Курциуса. I. Распад мета- и пара-замещенных бензазидов в толуоле. Юкава, Цуно (The Curtius rearrangement. I. The decomposition of *m*- and *p*-substituted benzazides in toluene. Yukawa Yasuhide, Tsuno Yuho), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5530—5534 (англ.)

Исследована кинетика распада ряда замещ. бензазидов, $RC_6H_4CON_3$ (I), в толуоле. Ниже приведены R, константа скорости р-ции (10^3 *k* в мин$^{-1}$) при 65,2°, $\Delta E_{акт}$ в *ккал·моль*$^{-1}$, lg *PZ* в мин$^{-1}$): *n*-*трет*-C_4H_9, 2,28, 26,2, 14,26; H, 2,19, 27,1, 14,88; *n*-CH_3, 1,984, 28,4, 15,62; *n*-OH, 1,81, 28,9, 15,90; *n*-CH_3O, 1,48, 28,6, 15,65; *n*-C_2H_5O, 1,39, 28,6, 15,6; *n*-Cl, 1,69, 27,7, 15,09; *n*-Br, 1,685, 27,4, 14,95; *n*-NO_2, 1,88, 28,0, 15,38; *м*-CH_3, 2,54, 24,5, 13,25; *м*-CH_3O, 2,18, 27,7, 15,16; *м*-Br, 1,66, 27,7, 15,13; *м*-NO_2, 1,303, 29,2, 16,01. Р-ция идет по ур-нию первого порядка; различные заместители незначительно изменяют величину *k*, хотя $\Delta E_{акт}$ и lg *PZ* меняются в довольно широких пределах. В мета-положении электронодонорные заместители ускоряют р-цию, а электроноакцепторные замедляют ее. Для мета-

заместителей хорошо соблюдается ур-ние Хамметта; для пара-заместителей такого соответствия не найдено; за исключением *n-трет*-C_4H_9, все заместители в пара-положении замедляют скорость р-ции. Авторы высказывают предположение, что реакционная способность I, содержащих заместители в мета-положении, зависит главным образом от полярного влияния заместителей, в то время как для I с пара-заместителями реакционная способность обусловлена характером сопряжения карбонильной группы с бензольным кольцом и с триазогруппой. Г. Балуева

28631. **Молекулярные перегруппировки. Часть 1. N-Хлорацетанилид. Айад, Бирд, Гарвуд, Хиккинботтом** (Molecular rearrangements. Part 1. N-chloroacetanilide. Ayad K. N., Beard C., Garwood R. F., Hickinbottom W. J.), J. Chem. Soc., 1957, July, 2981—2986 (англ.)

N-Хлорацетанилид (I) при кипячении с CCl_4 в темноте в присутствии $(C_6H_5CO)_2O_2$ (II) (2 мол.%) через 100 час. полностью переходит в *n*- и *o*-хлорацетанилиды. Аналогично ведут себя N-хлорпроизводные *o*-, *м*-, *n*-ацетамидотолуола и *o*-ацетамидоэтилбензола. Взаимодействие I с 2-ацетамидонафталином в тех же условиях приводит к 2-ацетамидо-1-хлорнафталину. Р-ции свидетельствуют о радикальном междумолекулярном механизме перегруппировок. I превращается также при замене II α,α′-азоизобутиронитрилом или под действием излучения ртутной лампы. Возможность как гомолитич., так и гетеролитич. разрыва связи N—Cl в N-хлорацетогруппе показана р-циями N-2,4,6-тетрахлоранилида (III) с толуолом, этилбензолом, *м*- и *n*-ксилолами, мезитиленом, α-метилнафталином, фенантреном (IV), дифенилметаном, трифенилметаном и аценафтеном. В присутствии II (1 мол.%) в описанных условиях хлорируется боковая цепь (гомолитич. расщепление N—Cl); в уксусной к-те происходит обычное электрофильное замещение в ядре (гетеролитич. расщепление с образованием Cl^+). В гомолитич. условиях избыток циклогексана, в отличие от флуорена и IV, при действии III дает хлористый циклогексил. При перегруппировке *n*-N-хлорацетамидотолуола наряду с 4-ацетамидо-3-хлортолуолом образуются 4-ацетамидо-3,5-дихлортолуол и *n*-ацетамидотолуол. Предложены вероятные механизмы изученных перегруппировок. III приготовлен из 2,4,6-трихлорацетанилида в уксусной к-те и $CHCl_3$ действием р-ра NaClO. А. Дулов

28632. **Диспропорционирование алкилбензолов. II. Перегруппировка *н*-пропиловой группы при действии $AlCl_3$ на *н*-пропил-β-C^{14}-бензол. Робертс, Бранденбергер** (Disproportionation of alkylbenzenes. II. Rearrangement of the *n*-propyl group in treatment of *n*-propyl-β-C^{14}-benzene with aluminum chloride. Roberts Royston M., Brandenberger Stanley G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5484—5488 (англ.)

Исследовано диспропорционирование *н*-пропилбензола (I), меченного C^{14} (в β-положении), под действием $AlCl_3$ при 25, 100 и 159°. Оказалось, что при этом до 31% C^{14} перемещается из β-положения в α-положение. Те же результаты получены при изучении превращений меченного C^{14} ди-*н*-пропилбензола (II). Спектрофотометрич. (ИК-спектры), масс-спектрометрич. и парахроматографич. анализы продуктов р-ции показали, что в условиях р-ции перегруппировка I в изопропилбензол (III) происходит лишь на 2—4%. Это указывает на то, что изотопная перегруппировка (ИП) I не происходит через образование III. Так как степень ИП алкильных групп в подвергнутом действию $AlCl_3$ I и в образовавшемся при этом II одинакова, авторы предполагают, что ИП происходит независимо от диспропорционирования. Для объяснения полученных данных они предлагают схему р-ции, где взаимодействие I с протоном катализатора приводит к образованию σ-комплекса (Iа), который через промежуточный π-комплекс (Iб) превращается в изомерный σ-комплекс (Iв). Подобная схема (за исключением изопропиловой перегруппировки) предложена для изомеризации диалкилбензолов (Baddely G., J. Chem. Soc., 1950, 994; РЖХим, 1956, 71584). Для проверки изотопного распределения в α-, β- и γ-положениях I избирательно разрушался последовательной обработкой *N*-бромсукцинимидом (IV), пиридином (V), H_2O_2 + HCOOH (VI) и т. д. по схеме $C_6H_5CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{IV} C_6H_5CHBrCH_2CH_3 \xrightarrow{V} C_6H_5CH{=}CHCH_3 \xrightarrow{VI,\,KOH} C_6H_5C_{(\alpha)}HOHC_{(\beta)}HOHC_{(\gamma)}H_3 \xrightarrow{HJO_4} C_6H_5C_{(\alpha)}HO + OC_{(\beta)}HC_{(\gamma)}H_3 \xrightarrow{NaOJ} NaO_2C_{(\beta)}H + C_{(\gamma)}HJ_3$. Активность в α-положении определялась окислением I в бензойную, а II во фталевую к-ты. Синтез меченого I проводился по схеме: $CH_3C^{14}H_2J \rightarrow CH_3C^{14}H_2CN \rightarrow CH_3C^{14}H_2COONa \xrightarrow{C_6H_6,\,AlCl_3} CH_3C^{14}H_2COC_6H_5 \rightarrow CH_3C^{14}H_2CH_2C_6H_5$. Выход I по отношению к исходному этил-[1-C^{14}]-йодиду составлял 55%. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 39435. Н. Высоцкая

28633. **Диспропорционирование алкилбензолов. Сообщение IV. Этилбензол и диэтилбензол. МакКоли, Лин** (Disproportionation of alkylbenzenes. IV. Ethylbenzene and diethylbenzene. McCaulay D. A., Lien A. P.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 5953—5955 (англ.)

Изучено диспропорционирование этилбензола (I), 1,3-диэтилбензола (II) и смеси (1 : 1) I и 1,3,5-триэтилбензола (III) в присутствии HF (200 или 150 об.%) и BF_3 (1—1,2 моля на моль I и 1,3 или 0,26 моля на моль II) при 11—80°. Для I быстро достигается первоначальное равновесие с соотношением компонентов: 45% C_6H_6, 10% I, 45% II. Повышение т-ры или увеличение времени р-ции приводит к появлению четвертого компонента — III (до 25% через 96 час.), чему при низких т-рах препятствует связывание II в комплексный ион $(II\cdot H)^+ BF_4^-$. Образование тетраэтилбензола еще более затруднено вследствие очень большой основности III. Приведены способы графич. и аналитич. расчета состава равновесных смесей в зависимости от числа этильных групп, приходящихся на бензольное кольцо в исходной смеси. Сообщение III см. РЖХим, 1955, 23578. А. Дулов

28634. **Кинетика термической изомеризации 2-*трет*-бутил-3-фенилоксазирана. Хоторн, Страм** (Kinetics of the thermal isomerization of 2-*tert*-butyl-3-phenyloxazirane. Hawthorne M. Frederick, Strahm R. Donald), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 10, 1263—1264 (англ.)

Исследовалась кинетика термич. изомеризации C_6H_5—CHONC$_4H_9$-*трет* (I) в N-*трет*-бутилбензальдоксим (II) при 60,85 и 100° в среде диэтилкарбитола. Показано, что I в присутствии II может быть определен спектрофотометрически (при $\lambda_{макс}$ 298 *мμ*). Р-ция протекает по первому порядку ($k_{100°}$ 530—545 · 10^{-7} сек$^{-1}$); $\Delta H_{акт}$ 28 *ккал/моль*, $\Delta S_{акт}$ —3 ± 1 энтр. ед. Из этого авторы делают вывод о том, что I и II имеют одинаково жестко закрепленную структуру. Н. Высоцкая

28635. **Изучение процесса замещения. XII. Перегруппировка и термический распад ацилированных гидроксиламинов. Хорнер, Штеппан** (Stu-

dien zum Ablauf der Substitution. XII. Umlagerung und thermischer Zerfall acylierter Hydroxylamine. Horner Leopold, Steppan Hartmut), Liebigs Ann. Chem., 1957, 606, № 1—3, 24—47 (нем.)

Ряд O,N-диацил-N-арилгидроксиламинов (ДАГ), R′CON(R)OCOR″ получен с использованием трех методов ацилирования арилгидроксиламинов (АГ): R′ = R″; А) в эфирном р-ре + C_5H_5N (мол. соотношение АГ : R′COCl = 1 : 2); Б) в C_6H_6 + насыщ. водн. р-р $NaHCO_3$ (АГ : R′COCl = 1 : 2); В) R′ ≠ R″; N-ацилирование в абс. эфире (АГ : R′COCl = 2 : 1) и O-ацилирование в эфире + C_5H_5N (N-ацил-АГ : R″COCl = 1 : 1). Осуществлен синтез следующих ДАГ [приводятся R, R′, R″, метод, выход чистого или сырого (в скобках) продукта в %, т. пл. в °C]: C_6H_5, C_6H_5, C_6H_5 (**I**), Б, 90, 117—119 (сп.); C_6H_5, CH_3, CH_3 (**II**), А, 70, 43—44 (бзл.-петр. эф.); C_6H_5, *n*-$C_6H_4OCH_3$, *n*-$C_6H_4OCH_3$ (**III**), А (87), 148 (сп.); C_6H_5, *n*-$C_6H_4NO_2$, *n*-$C_6H_4OCH_3$ (**IV**), В, 86, 119,5—121 (бзл.-петр. эф.); C_6H_5, *n*-$C_6H_4OCH_3$, *n*-$C_6H_4NO_2$ (**V**), В, 84, 119 (этилацетат-петр. эф.); C_6H_5, *n*-$C_6H_4NO_2$, *n*-$C_6H_4NO_2$ (**VI**), А (74), 147 (сп.); C_6H_5, *n*-$C_6H_4NO_2$, C_6H_5, В, 83, 144 (сп.); C_6H_5, *n*-C_6H_4Cl, C_6H_5, В, 69, 148 (сп.); C_6H_5, C_6H_5, *n*-C_6H_4Cl, В, 58, 118—120 (сп.); C_6H_5, *n*-C_6H_4Cl, *n*-C_6H_4Cl, А (91), 134—135 (CH_3OH-этилацетат); C_6H_5, C_6H_5, 3,4,5-$C_6H_2Br_3$, В, 63, 165—166 (разл.); C_6H_5, 3,4,5-$C_6H_2Br_3$, C_6H_5, В, 78, 104—105 (бзл.-петр. эф.); CH_3, C_6H_5, C_6H_5, Б, 71, 58 (эф.-петр. эф.); *н*-C_4H_9, $C_6H_5CH_2$, $C_6H_5CH_2$, Б, —, —; *н*-C_4H_9, C_6H_5, C_6H_5, Б, —, —; *н*-C_4H_9, *n*-C_6H_4Cl, *n*-C_6H_4Cl, Б, 81, 40 (бзл.-петр. эф.); *н*-C_4H_9, *n*-$C_6H_4NO_2$, *n*-$C_6H_4NO_2$, Б, 48, 125 (бзл.); $C_6H_5CH_2$, $C_6H_5CH_2$, $C_6H_5CH_2$, Б, 20, 36 (эф.-петр. эф.); $C_6H_5CH_2$, C_6H_5, C_6H_5 (**VII**), Б, 90, 97 (сп.-эф.); *n*-C_6H_4Cl, C_6H_5, C_6H_5, А (86), 87—88 (сп.); 3,4,5-$C_6H_2Cl_3$, C_6H_5, C_6H_5, А (86), 115—125; *n*-$C_6H_4CH_3$, C_6H_5, C_6H_5, А (87), 130—131 (сп.-этилацетат); *n*-C_6H_4CN, C_6H_5, C_6H_5, Б, 90, —, 171—172 (CH_3OH); α-нафтил, C_6H_5, C_6H_5, (**VIII**), Б, 34, 135—136 (этилацетат); *n*-$C_6H_4OCH_3$, C_6H_5, C_6H_5 (**IX**), А (95), —. При нагревании ДАГ до т-р ⩽150° они перегруппировываются в O,N-диацилированные *o*-аминофенолы (ДААФ); нагревание до более высоких т-р сопровождается разложением. Перегруппировка ДАГ проходит через промежуточный комплекс (ПК). При нагревании ДААФ (R′ = R″ = C_6H_5, X = H) до 250° получается 2-фенилбензоксазол (выход 90%). Легкость превращения ДАГ → ДААФ возрастает с увеличением силы к-т, производными которых являются ДАГ, в ряду **II** ≪ **I** < **V** < **VI**. Из испытанных р-рителей (декалин, диметилформамид, нитробензол) наибольшие выходы ДААФ получены в $C_6H_5NO_2$. Наряду с перегруппировкой происходит распад ДАГ с первичным гомолизом связи N—O. Радикальный характер распада установлен полимеризацией акрилонитрила (**X**) при нагревании (150°) ДАГ (R = C_6H_5) в р-ре мономера. **I**, **III** и **IV** полимеризуют **X** сильно, **V** и **VI** слабо; **II**, **VIII** и **IX** не вызывают полимеризации **X**. **IX** быстро перегруппировывается в ДААФ уже при ~20°, **VIII** легко при плавлении. Предложена схема распада, объясняющая образование бензанилида, C_6H_5COOH, CO_2, дифенила, лофина и некоторых других соединений при нагревании ДАГ > 180°. Сообщение XII см. РЖХим, 1957, 60454. Ю. Сорокин

28636. О термической диссоциации органических соединений. XII. Влияние заместителей на термическую диссоциацию замещенных фенилмочевин. Одзаки, Нагоя (On the thermal dissociation of organic compounds. XII. The effects of the substituents on the thermal dissociation of substituted phenylureas. Ozaki Shoichiro, Nagoya Tsutomu), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 5, 444—449 (англ.)

Определены мономолекулярные константы скорости термич. диссоциации ряда замещ. производных мочевины: $RC_6H_4NHCON(C_2H_5)_2$ (**I**) в $CH_2ClCOOH$ при 95° и в капроновой к-те при 150°, $RC_6H_4NHCONHC_5H_{11}$ (**II**) и $(RC_6H_4NH)_2CO$ (**III**) обе в $CH_2ClCOOH$ при 139,5°. В случае **I** (R = H) в $CH_2ClCOOH$ энергия активации равна 22,4 *ккал*. Для **I** в $CH_2ClCOOH$ соблюдается ур-ние Хамметта; $\varrho = -0{,}196$, т. е. электронодонорные группы, как CH_3O, ускоряют р-цию. Для **III** наблюдаются значительные отклонения от ур-ния Хамметта. В отличие от **I**, значение ϱ для **II** (0,1778) найдено с плохим коэф. корреляции 0,895 (для **I** 0,964), так как распад **II** может идти двумя путями и константа диссоциации была поэтому определена в бензиловом спирте. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что стадией, определяющей скорость термич. диссоциации **I** в жирных к-тах, является присоединение протона. **I** получены р-цией хлорангидрида диэтилкарбаминовой к-ты, соответствующего амина и триэтиламина; в отсутствие или при недостатке последнего образуется **III**. Р-ция аминов с пентилизоцианатом дает **II**. Ниже приведены R, выход в %, т. пл. в °C. Для **I**: H, 62, 84,5—85; *o*-CH_3O, 59, — (т. кип. 143—145°/0,45 *мм*); *n*-CH_3O, 33,4, 61,5—62; *o*-CH_3, 40, 78—79; *м*-CH_3, 27,1, 101—102; *n*-CH_3, 32, 67,5—68; *o*-Cl, 42, — (т. кип. 124—126°/0,4 *мм*); *м*-Cl, 17, 89—89,5; *n*-Cl, 17, 118—118,5; *м*-NO_2, 12, 88—89. Для **II**: H, 85, 90,5—91,5; *n*-CH_3O, 83,5, 120,5—121,5; *м*-CH_3, 78, 73; *n*-CH_3, 82,5, 105—105,5; *м*-Cl, 92, 62,5—63; *n*-Cl, 82, 158—159; *м*-NO_2, 50, 116,5—117; *n*-NO_2, 1, 121—121,5. Для **III**: H, 16, 235; *o*-CH_3, 18, 241—242; *м*-CH_3, 8, 221,5; *n*-CH_3, 25, 265; *o*-Cl, 30, 225—226; *n*-Cl, 7, 247; *м*-NO_2, 17, 244,5—245. Получен также **II** (R = 2,6-Cl_2), выход 9%, т. пл. 250° (возгоняется), а также **II** (R = *n*-NO_2), р-цией *n*-нитроанилина с пентилизоцианатом при 150°, выход 33%. Сообщение XI см. РЖХим, 1957, 65994. Г. Балуева

28637. Изучение кинетики реакций производных тиомочевины. III. Триметилтиомочевина и тетраметилтиомочевина. Шоу, Уокер (Kinetic studies of thiourea derivatives. 3. Trimethylthiourea and tetramethylthiourea. Shaw William H. R., Walker David G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4329—4331 (англ.)

Исследована кинетика термич. распада (Р) триметилтиомочевины (**I**) в водн. р-рах в интервале 70—120°. При Р **I** образуются метиламин (**II**), диметиламин (**III**) и COS. Скорость р-ции подчиняется ур-нию первого порядка, значения констант скорости образования **II** (k_3) и **III** (k_4) эквивалентны и не зависят от средней конц-ии **I** и значения ионной силы р-ра в пределах от 0 до 1 *M*. Значение k_4 мало меняется в интервале pH 1—2, падает при повышении pH до 5 и вновь возрастает при дальнейшем повышении pH до 13. Значение энергии активации и частотного фактора в кислых р-рах составляет 34,4 *ккал/моль* и $4{,}98 \times 10^{14}$ $сек^{-1}$. Предполагается, что **I** претерпевает мономолекулярный распад через переходное состояние (**IV**) с образованием **III** и метилизотиоцианата (**V**), подвергающегося затем быстрому гидролизу с образованием **II** и COS. Зависимость k_4 от pH объясняется сдвигом равновесия **I** ⇄ **IV** в сторону **I** при увеличении pH и образованием *симм*-диметилтиомочевины за счет взаимодействия **V** с **II**. Необходимость водородной связи в **IV** подтверждается тем,

что тетраметилтиомочевина (VI) в нейтр. водн. р-рах не распадается даже при 150°. Образование III и COS при нагревании VI в 0,5 *M* р-ре HNO_3 и 0,5 *M* р-ре NaOH отнесено за счет гидролиза VI. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 17087. И. Моисеев

28638. **Природа алифатических С-нитрозосоединений. I. Изучение скорости диссоциации димеров алифатических С-нитрозосоединений в различных растворителях. Шварц** (Nature of aliphatic C-nitroso compounds. I. Study of the rate of dissociation of the aliphatic C-nitroso dimer in various solvents. Schwartz Joseph R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4353—4355 (англ.)

Спектрофотометрически измерена скорость диссоциации димеров 2-метил-2-нитрозо-1-ацетоксипропана (I) и 2-этил-2-нитрозопропана (II) при 12,88, 18 и 25° в различных р-рителях. Активационные параметры (ΔH *ккал/моль*, ΔS энтр. ед.) составляют (перечислены р-ритель, ΔH и ΔS для I, ΔH и ΔS для II): нитробензол, 28,1 и 32,1, 13,4 и 10,0; метанол, 20,9 и 7,6, 23,2 и 13,3; ацетон, 21,4 и 9,4, 27,5 и 28,8; этилацетат, 28,2 и 33,1, 25,2 и 21,3; хлороформ, 24,2 и 18,0, 18,6 и 15,5; бензол, 23,5 и 17,2, 24,9 и 20,6. Между значениями ΔH и ΔS в случае I и II существует линейная зависимость. Изменение значений констант скорости (k_1) р-ции I с переходом от одного р-рителя к другому происходят пропорционально соответствующим изменениям k_1 для II. Это свидетельствует о том, что значение относительной свободной энергии активации ($\Delta\Delta F_{акт} = \Delta F_{I} - \Delta F_{II}$) остается неизменным во всех р-рителях. Полученное из эксперим. данных $\Delta\Delta F_{акт}$ 0,78 *ккал* обязано, по мнению автора, разнице в индуктивном отталкивании электронов CH_3COO- и CH_3-группами, которое способствует разрыву связи при диссоциации. Установлено, что димеры псевдонитрила $(CH_3)_2C(NO)NO_2$ и нитрозобензола диссоциируют в бензоле слишком быстро для измерений, что объясняется ослаблением N—N-связи в димере за счет влияния отрицательных заместителей. Для приготовления I [т. пл. 67—69° (из петр. эф.)] 2-метил-2-нитропропилацетат восстанавливали Zn-пылью в водн. р-ре NH_4Cl. Образующийся при этом гидроксиламин окисляли р-ром $Na_2Cr_2O_7$ в 2 н. H_2SO_4. II (т. пл. 50,3—51,2°) получен аналогичным путем из нитросоединения, приготовленного гидролизом *трет*-амилмочевины с последующим окислением образующегося при этом *трет*-амиламина. И. Моисеев

28639. **Кинетика реакций Дильса-Альдера элеостеариновых кислот с малеиновым ангидридом и замещенными малеиновыми ангидридами. Бикфорд, Гофман, Хейнзелман, Фор** (Kinetics of Diels-Alder reactions of eleostearic acids with maleic anhydride and substituted maleic anhydrides. Bickford W. G., Hoffmann Joan S., Heinzelman Dorothy C., Fore Sara P.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 9, 1080—1083 (англ.)

Спектрофотометрически исследована кинетика р-ции α-(I) и β-(II)-элеостеариновых к-т с малеиновым (III), хлормалеиновым (IV) и цитраконовым (V) ангидридами в р-ре ксилола при 55—115°. Р-ции III и IV с I и II и р-ция V с II подчиняются ур-нию второго порядка, в случае р-ции V с I наблюдаются отклонения от ур-ния второго порядка. Значения параметров ур-ния Аррениуса (*E* *ккал/моль*, lg A) составляют в случае I и III 17 и 7,0; I и IV 19,0 и 8,0; II и III 12 и 4,3, II и IV 13 и 5,0, II и V 12 и 3,0. Пониженные значения *E* и повышенные значения lg A в случае р-ций II объясняются тем, что в II в отличие от I этиленовые связи 9 и 10 находятся в *транс*-конфигурации, что обеспечивает не только более эффективную конфигурацию II для р-ции, но и меньшую энергию пара-локализации диеновой системы в II (Brown, J. Chem. Soc., 1950, 2730). Дезактивирующее действие группы CH_3 в V объясняется индуктивным эффектом этой группы. Авторы полагают, что взаимодействие атома Cl с сопряженной системой связей C=C и C=O в IV приводит к структуре $Cl^+=C-C=C-O^-$, благодаря чему понижается электрофильность этиленовой связи в IV. И. Моисеев

28640. **Катализируемая селеном *цис-транс*-изомеризация 9-октадециленовых кислот (олеиновая — элаидиновая). Фицпатрик, Орчин** (The selenium catalyzed *cis-trans* isomerization of 9-octadecenoic (oleic — elaidic) acids. Fitzpatrick J. D., Orchin Milton), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 17, 4765—4771 (англ.)

Реакция изомеризации олеиновой (I) в элаидиновую (II) к-ту под влиянием растворенного селена (III) (0,05—0,2 вес.%) подчиняется кинетич. ур-нию обратимой р-ции первого порядка. Значение кажущейся константы скорости в случае р-ции I→II пропорционально конц-ии III в степени $^1/_{3,5}$, а в случае р-ции II→I порядок по конц-ии III $^1/_3$. Энергия активации р-ции I→II в интервале 190—210° составляет 30 *ккал/моль* и не зависит от начальной конц-ии III. Близость порядка по III к $^1/_3$ и другие кинетич. закономерности объясняются на основе механизма, включающего диссоциацию $Se_6 \rightleftarrows 3Se_2$, обратимое образование π-комплекса (π-K) между Se_2 и I или II (за счет π-электронов двойной связи I или II и разрыхляющей орбиты Se_2) и мономолекулярное превращение π-K I→π-K II, лимитирующее скорость р-ции. Авторы полагают, что растворение III в I и II при нагревании обязано образованию π-K, это подтверждается тем, что III растворяется при 200° в метилолеате (IV), коричной к-те, стильбене, дифениле, нафталине, тетрагидрофталевом ангидриде (V), ундеценовой к-те (VI), ангидриде бицикло-[2,2,1]-гептен-5-дикарбоновой-2,3 к-ты (VII) и 1-метил-4-изопропилбицикло-[2,2,2]-октен-5-дикарбоновой-2,3 к-ты. III не растворяется (π-K не образуется), когда р-ритель не имеет двойных связей (стеариновая к-та, гексагидрофталевый ангидрид) или система π-электронов находится в сопряжении с COO-группой (диэтилмалеат, фталевый ангидрид). При конц-ии III менее 0,2 вес.% р-ция I→II не доходит до равновесия, что объясняется превращением π-K I в комплекс, в котором III связан с I σ-связью (σ-комплекс (σ-K)). Установлено, что III не кристаллизуется из дезактивированного р-ра при охлаждении до ~20°. Продолжительная выдержка р-ров III в IV, V, VI, VII при 200° приводит также к тому, что III не выделяется из р-ра при охлаждении. Предполагается, что во всех этих случаях образуется σ-K, по структуре аналогичный гидроперекиси олефина. Последнее подтверждается тем, что σ-K образуется лишь в случае олефинов с H-атомом в α-положении. Скорость образования σ-K в случае линолевой к-ты в 20 раз больше, чем в случае I, это значение близко к отношению скоростей автоокисления олеата и линолеата и линолената при 20° (Gunstone, Hilditch, J. Chem. Soc., 1945, 836). При повышении т-ры дезактивированного р-ра III в I или II до 250° наблюдается возвращение каталитич. способности, что объясняется радикальным распадом σ-K при этой т-ре. Неэквивалентность наблюдаемых констант скорости р-ций I→II и II→I (отношение k_I/k_{II} 2,2 и не зависит от конц-ии III) объясняется тем, что превращение π-K II→σ-K II происходит быстрее, чем π-K I→σ-K I. Установлено, что стекловидный полимер III каталитически неактивен, а кристаллич. черная и красная модификации III обладают равной каталитич. активностью. И. Моисеев

28641. Механизм атаки озоном ненасыщенных систем. Бейли (Initial attack of ozone on unsaturated systems. Bailey Philip S.), Chemistry and Industry, 1957, № 34, 1148 (англ.)

Предложен механизм озонирования, включающий предварительное образование π-комплекса (I), тотчас превращающегося в биполюсный ион (II), в котором положительно заряженный кислород вызывает разрыв C—C-связи. Каталитич. действие $AlCl_3$ и BF_3 при озонировании объясняется активацией молекулы озона в результате образования комплекса типа +O—O—O —Al—Cl_3 (ср. также РЖХим, 1958, 21315). М. Вольпин

28642. Кремнийорганические соединения. XIII. К механизму прямого синтеза фенилхлорсиланов. Вавpушка (Organokřemičité sloučeniny. XIII. Příspěvek k mechanismu přímé synthesy fenylchlorsilanu. Vavruška Miroslav), Chem. listy, 1957, **51**, № 2, 319—325 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 6, 1814—1821 (нем.; рез. русск.)

Изучен механизм прямого синтеза фенилхлорсиланов при 500° над Cu-катализатором. Состав продуктов р-ции в этих условиях (в %): фенилтрихлорсилана 35; дифенилдихлорсилана 7; $SiCl_4$ 24,5; C_6H_6 24,5; высококипящие в-ва (т. кип. > 200°), не содержащие кремния, 9. При помощи хроматографии на Al_2O_3 определен состав высококипящих бескремниевых в-в (в %): дифенила 82,8; 1,3-дифенилбензола 3,7; 1,4-дифенилбензола 1,2; монохлордифенилов 1,5; дихлордифенилов 0,1; неидентифицированных в-в 10,7. Для выяснения хода р-ции были изучены р-ция хлорбензола с фенильным радикалом, полученным путем пиролиза бензила, и р-ция хлорбензола с восстановленной медью при 500°. На основании полученных результатов обсуждается возникновение побочных продуктов при прямом синтезе фенилхлорсиланов, в частности, C_6H_6 и хлорированных дифенилов. По мнению автора, при взаимодействии хлорбензола с Cu образуется адсорбированный фенильный радикал, который, с одной стороны, реагирует с кремнием, образуя фенилхлорсиланы, а с другой, претерпевает ряд побочных р-ций с образованием бескремниевых побочных продуктов. Сообщение XII см. РЖХим, 1958, 11363. Karel Setínek

28643. Кремнийорганические соединения. XIV. Ингибирование прямого синтеза метилхлорсиланов окисью азота. Сетинек, Бажант, Шорм (Organokřemičité sloučeniny. XIV. Inhibice přímé synthesy methylchlorsilanů kysličnikem dusnatým. Setínek Karel, Bažant Vladimír, Šorm František), Chem. listy, 1957, **51**, № 4, 639—642 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 6, 1822—1826 (нем.; рез. русск.)

Прямой синтез метилхлорсиланов из CH_3Cl и Si в присутствии Cu (350—470°) ингибируется NO, чем доказывается его протекание по радикальному механизму. С возрастающей конц-ией NO падает выход метилхлорсиланов сначала медленно, затем весьма резко. По мнению авторов, в реакционном пространстве присутствуют метильные радикалы как в газообразной фазе, так и на поверхности Si или же на поверхности контактной массы (КМ). Из радикалов в газообразной фазе образуются продукты р-ции, не содержащие Si, а из радикалов, локализированных на Si или же на поверхности КМ, образуются собственно метилхлорсиланы. Постепенное понижение выходов продолжается до израсходования радикалов, присутствующих в газообразной фазе. Резкое понижение выхода начинается тогда, когда вводимая NO начнет реагировать также с радикалами, локализированными на поверхности КМ. Обсуждаются р-ции метильных радикалов в газообразной фазе, в частности р-ции с $CHCl_3$ и H_2, термич. разложение и взаимные р-ции между собой. Теоретич. выводы сопоставлены с опытными данными о составе отработанных газов исследуемой р-ции (см. РЖХим, 1957, 68912). Antonín Emr

28644. Гомолитическое алкилирование ароматического ядра. Мельkановицкая С. Г., Цукерваник И. П., ЎзССР Фанлар Акад. ахбороти. Химия фанлари сер., Изв. АН УзССР. Сер. хим. н., 1957, № 3, 51—66 (рез. узб.)

В развитие исследований радикального алкилирования ароматич. ядра изучены р-ции $C_6H_5CH_2Cl$, *н*-C_4H_9Cl и $(C_6H_5)_2CHCl$ с рядом ароматич. соединений в присутствии Cu-катализатора. Основным направлением этих р-ций оказалось алкилирование (преимущественно в пара-положение) и только в некоторых случаях выделено небольшое кол-во димеров. При термич. бензоилировании и бутилировании образуются только алкилпроизводные. Показано, что свободные бензильные радикалы из азобензила в р-рах $C_6H_5CH_3$, мезитилена и $C_6H_5NO_2$ не алкилируют ароматич. ядра. На основе этих данных для описанных выше р-ций в присутствии Cu-катализатора предложен гомолитич. механизм без образования свободных радикалов (через реакционный комплекс). Показано, что термич. р-ции дифенилхлорметана имеют свободно-радикальный механизм и что радикал *н*-$C_4H_9\cdot$, полученный из *н*-бутилфенилтриазена, способен алкилировать анизол. А. Курсанова

28645. Присоединение метильных радикалов к *цис*- и *транс*-изомерам. Бейдер, Бакли, Левитт, Шварц (Addition of methyl radical to *cis* and *trans* isomers. Bader A. R., Buckley R. P., Leavitt F., Szwarc M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 21, 5621—5625 (англ.)

Определены отношения скоростей присоединения $CH_3\cdot$ для р-ций: 1) $CH_3\cdot$ + р-ритель → CH_4 + радикалы р-рителя, 2) $CH_3\cdot$ + олефин → $\cdot CH_3\cdot$олефин при 55—85° в изооктане (I) для *цис*- и *транс*-бутена-2, *цис*- и *транс*-ди-*трет*-бутилэтилена, *цис*- и *транс*-стильбена, диэтилмалеата (II) и диэтилфумарата (III) и в $C_2H_5COCH_3$ (IV) для **II**, **III**, малеинового ангидрида, хлормалеинового ангидрида, дихлормалеинового ангидрида, мелеонитрила и фумаронитрила. $CH_3\cdot$ генерировался при распаде перекиси ацетила по методу (РЖХим, 1957, 22394). При этом K_1 при 65° в 10 раз больше для **IV** по сравнению с **I**. На основании кинетич. данных показано, что присоединение $CH_3\cdot$ к *цис*- и *транс*-изомерам идет через различные переходные состояния, причем в последних центральная C—C-связь жестко закреплена. Различие реакционной способности *цис*- и *транс*-изомеров объясняется различием энергий резонанса в соответствующих переходных состояниях. Полярный р-ритель оказывает существенное влияние на скорость р-ции (2), $E_2 - E_1$ для **II** и **III** в I равны соответственно —4,6 и —7,1 *ккал. моль*$^{-1}$, а в **IV** обе разности равны —3 *ккал. моль*$^{-1}$. Предположено, что радикал присоединяется к двойной связи, приближаясь вдоль оси C=C-связи. В. Антоновский

28646. Свободно-радикальное присоединение тиоуксусной кислоты к некоторым циклическим олефинам. Бордуэлл, Хьюэтт (The free radical addition of thiolacetic acid to some cyclic olefins. Bordwell F. G., Hewett W. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3493—3496 (англ.)

При свободно-радикальном присоединении CH_3COSH (I) к 1-метилциклогексену (II) образуются 83% *цис*- и 17% *транс*-2-метилциклогексилтиолацетата (IIIa и

IIIб). В тех же условиях присоединение **I** к 1-метилциклопентену (**IV**) приводит к 71% *цис*- и 29% *транс*-2-метилциклопентилтиолацетата (**Va** и **Vб**). Состав смесей **III** и **V** доказан гидролизом **III** и **V** в тиолы, которые тщательно фракционировались и затем превращались при взаимодействии с $C_6H_5CH_2Cl$ в соответствующие сульфиды с последующим окислением сульфидов в сульфоны. Тем сульфонам, которые оказались способны претерпевать изомеризацию под действием *н*-C_3H_7ONa в р-ре *н*-C_3H_7OH авторы приписали *цис*-строение. Свободно-радикальное присоединение C_6H_5SH к **II** и **IV** также происходит преимущественно в *транс*-положение. Присоединение **I** к камфену (**VI**), α- и β-пинену (**VII** и **VIII**), по-видимому, идет без перегруппировки или с незначительной перегруппировкой, однако как из **VII**, так и из **VIII** образуются два тиолацетата. Отсутствие продуктов перегруппировки, по-видимому, обусловлено малым временем жизни радикалов. Вероятно, по той же причине при проведении р-ции в р-ре CCl_4 в продукты р-ции Cl не вступает. При медленном добавлении при облучении светом **I** к **II** образуется смесь **IIIa** и **IIIб** (общий выход 85%, т. кип. 110°/14 *мм*, $n^{25}D$ 1,495). При действии KOH (водно-спирт. р-р) на смесь **IIIa** и **IIIб** после фракционирования получены соответствующие *цис*-(83%) и *транс*-(17%)-2-метилциклогексантиолы (**IXa** и **IXб**) (общий выход 82%, **IXa**, т. кип. 143,4°/300 *мм*, $n^{20}D$ 1,4937; **IXб**, т. кип. 138,7°/300 *мм*, $n^{20}D$ 1,4851). Из **IXa** действием $C_6H_5CH_2Cl$ получен сульфид, который окислен H_2O_2 в р-ре CH_3COOH в *цис*-2-метилциклогексилбензилсульфон (**X**) с выходом 72%, т. пл. 74—74,5° (из CH_3COOH). Из **X**, при растворении в *n*-C_3H_7OH под действием *n*-C_3H_7ONa получен *транс*-2-метилциклогексилбензилсульфон, с т. пл. 84—84,5°. Аналогично **IIIa** и **IIIб** при р-ции **IV** с **I** получена смесь **Va** и **Vб** (выход 80%, т. кип. 98—101°/25 *мм*, $n^{25}D$ 1,4900). Гидролиз и фракционирование смеси тиолов привели к выделению 71% *цис*-2-метилциклопентантиола (**XIa**) (т. кип. 142,5°/590 *мм*, $n^{20}D$ 1,4884) и 29% *транс*-2-метилциклопентантиола (**XIб**) (т. кип. 135,8°/590 *мм*, $n^{20}D$ 1,4783). Из **XIa** и **XIб** при взаимодействии с $C_6H_5CH_2Cl$ и последующем окислении получены *цис*- и *транс*-2-метилциклопентилбензилсульфоны (**XIIa**) и (**XIIб**), т. пл. 74,5—75° (из гексана) и 101—101,5° (из CH_3OH) соответственно. При обработке чистого **XIIa** или смеси **XIIa** и **XIIб** *n*-C_3H_7ONa в р-ре *n*-C_3H_7OH образуется **XIIб** (выход 91%, т. пл. 98—100°). При нагревании **IXa** с C_6H_5J получен *цис*-2-метилциклогексилфенилсульфид (**XIIIa**). **XIIIa** получен также из **II** и C_6H_5SH. При окислении **XIIIa** получен *цис*-2-метилциклогексилфенилсульфон (**XIV**), т. пл. 107—108° (из CH_3OH). При изомеризации **XIV** получен *транс*-2-метилциклогексилфенилсульфон с т. пл. 90—90,5° (из CH_3OH). При действии **I** на камфен получен 2-(S-тиолацетоксиметил)-3,3-диметилбицикло-[2,2,1]-гептан (выход 77%, т. кип. 93—95°/0,8—1,0 *мм*), при щел. гидролизе которого выделен 2-меркаптометил-3,3-диметилбицикло-[2,2,1]-гептан, выход 83%, т. кип. 116°/20 *мм*.

Р. Кудрявцев

28647. **Полярные факторы в диссоциации на радикалы. Кинетика разложения мета-замещенных фенилазотрифенилметанов. Соломон, Ван Цзи-хуа, Коэн** (Polar factors in radical dissociations. Kinetics of decomposition of meta-substituted phenylazotriphenylmethanes. Solomon Stanley, Wang Chi Hua, Cohen Saul G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4104—4107 (англ.)

Изучалась кинетика разложения мета-замещ. фенилазотрифенилметанов $XC_6H_4N{=}NC(C_6H_5)_3$, где X = CH_3 (I), Br (II), NO_2 (III) и H (IV), при т-рах 43,8, 53,8 и 64,0° в толуоле. Для **I**—**IV** кинетика разложения описывается ур-нием первого порядка. Константы скорости $k \cdot 10^4$ (сек.$^{-1}$) при 53,8°, $E_{акт}$ *ккал/моль* и энтропии (ΔS *кал/моль град*) составляют для **I**: 2,77; 27,2 ± ± 1,5; 6 ± 4; для **II**: 1,14; 29,9; 13; для **III**: 0,58; 26,5; 1; для **IV** 2,40; 27,6; 7. Полученные данные удовлетворительно описываются ур-нием Хамметта с ϱ —0,85 и σ для CH_3, Br, NO_2 —0,07, +0,39, +0,71 соответственно. Увеличение скорости разложения в случае CH_3 (по сравнению с H) и уменьшение ее в случае Br и NO_2 авторы объясняют влиянием этих групп на резонансную стабилизацию основного или переходного состояния. При разложении **IV** в CH_3COOH при 63° обнаружены: C_6H_6 (40%), дифенил (10%), большие кол-ва смолы и немного тетрафенилметана. Отсутствие янтарной к-ты в продуктах разложения указывает, что в данных условиях фенильный радикал не отрывает атома H ни от α-углерода, ни от COOH-группы CH_3COOH. *n*-Фенилазотрифенилметаны получались из соответствующих замещ. фенилгидразинов и $(C_6H_5)_3$-CCl в сухом пиридине (20°, 3 часа). Пиридиновый р-р образовавшихся гидразосоединений отфильтровывали от $C_5H_5N \cdot HCl$, разбавляли водой и извлекали эфиром. Образовавшиеся гидразосоединения окислялись в эфирном р-ре в азосоединения. **IV** получался за счет аутоокисления, остальные гидразосоединения обрабатывали амилнитритом в безводн. эфире с добавкой нескольких капель CH_3COCl. Кристаллизовали из CH_3OH. Приведены выходы в % и т. пл. в °C: **I**, 64, 108—109; **II**, 41, 108—109; **III**, —, 111—112; **IV**, 77, 110—112.

А. Слинкин

28648. **Производные метилена в качестве промежуточных продуктов в полярных реакциях. VIII. Дифторметилен в реакции хлордифторметана с метилатом натрия. Хайн, Портер** (Methylene derivatives as intermediates in polar reactions. VIII. Difluoromethylene in the reaction of chlorodifluoromethane with sodium methoxide. Hine Jack, Porter John J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5493—5496 (англ.)

Взаимодействие $CHClF_2$ (**I**) и CH_2ClF (**II**) с CH_3ONa (**III**) и **I** с C_6H_5SNa (**IV**) при 35° в CH_3OH (**V**) является р-цией второго порядка. **I** в 150 раз реакционноспособнее **II**, что свидетельствует о невозможности S_N2 механизма, при котором введение α-фтора замедляет р-цию. При р-ции **I** с **III** образуются только CH_3OCHF_2 (**VI**) и $(CH_3O)_3CH$ (**VII**) (соответственно 48 и 32%, считая на **I**). Предложен механизм α-элиминирования: $I + CH_3O^- \rightarrow CF_2$ (**VIII**) + **V** + Cl^-; **VIII** → **VI** или **VIII** → CH_3OCF → **VII**, который подтвержден р-цией **I** с **IV** с образованием $C_6H_5SCH_2F_2$ (**IX**), протекающей значительно медленнее р-ции **I** с **III**, тогда как при S_N2 механизме **IV** намного реакционноспособнее **III**. Добавление **III** ускоряет р-цию **I** с **IV** в 60 раз с выходом **IX** более 60%, причем **IV** более чем в 100 раз активнее **V**. Образование **VI** (т. кип. —4°), не проанализированного вследствие нестойкости, предположено на основании аналогии с получением и свойствами родственных соединений. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 1188.

А. Дулов

28649. **Производные метилена в качестве промежуточных продуктов в полярных реакциях. IX. Одностадийный механизм α-элиминирования в галоформах. Хайн, Лангфорд** (Methylene derivatives as intermediates in polar reactions. IX. The concerted mechanism for α-eliminations of haloforms. Hine Jack, Langford Paul B.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5497—5500 (англ.)

Изучена кинетика щел. гидролиза $CHClF_2$ ( ), $CHBrF_2$ (**II**) при 0 и 20 или 25° и $CDBrF_2$ (**III**) при 0° в водн. р-ре. Р-ции протекают с большой скоростью, что исключает возможность S_N2 механизма. Для гидролиза изученных ранее галоформов был доказан двух-

стадийный процесс: $CHX_3 + OH^- \rightleftarrows CX_3^- + H_2O$; $CX_3^- \rightarrow$ $\rightarrow CX_2 + X^-$ (где X — различные галогены), причем введение фтора замедляет первую стадию и ускоряет вторую. Так как скорости р-ций I и II в 40 раз превосходят максим. скорости для р-ций с участием карбаниона, рассчитанные экстраполяцией данных для других галоформов, то авторами предложен одностадийный механизм α-элиминирования: $HO^- + HCF_2Cl \rightarrow$ $\rightarrow HO^{-\delta} \ldots H \ldots {}^{-\delta}CF_2 \ldots {}^{-\delta}Cl \rightarrow HOH + CF_2 + Cl^-$. Этот механизм подтвержден отсутствием дейтерообмена при гидролизе III, в отличие от ранее изученных дейтерогалоформов.
А. Дулов

28650. **Внутримолекулярное окисление. Самоокисление некоторых диметилалканов. Раст** (Intramolecular oxidation. The autoxidation of some dimethylalkanes. Rust Frederick F.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4000—4003 (англ.)

Исследовано жидкофазное окисление 2,3-диметилпентана (I), 2,4-диметилпентана (II), 2,5-диметилгексана (III) и 2,6-диметилгептана (IV) при 115—120° в отсутствие катализатора. I дает ~ 52,5% перекиси (считая на поглощенный кислород), основной частью которой является моногидроперекись 2,3-диметил-2-(и 3)-гидропероксипентана. В случае II выход перекиси 89%, из которых 95% составляет 2,4-дигидроперекись II. Общий выход перекиси для III 83%, причем 50% представляют собой соответствующую диперекись. При окислении IV 2,6-дигидроперекись почти не образуется. На основании этих результатов автор приходит к выводу, что окисление III (и II) протекает по следующему механизму: $CH(CH_3)_2CH_2CH_2CH(CH_3)_2 \xrightarrow{R\cdot} -C(CH_3)_2CH_2CH_2CH(CH_3)_2 \xrightarrow{O_2} (CH_3)_2C(OO\cdot)CH_2CH_2CH(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2C(OOH)CH_2CH_2C(CH_3)_2- \xrightarrow{O_2} (CH_3)_2C(OOH)CH_2CH_2C(OO\cdot)(CH_3) \xrightarrow{RH} (CH_3)_2C(OOH)CH_2CH_2C(OOH)(CH_3)_2$. Внутримолекулярный отрыв атома водорода перекисным радикалом (R) протекает наиболее легко для β-положения, несколько труднее для γ-положения и в незначительной степени для α- и δ-положений. Внутримолекулярное окисление, по-видимому, легче протекает, когда перекисный радикал возникает у третичного углеродного атома. При окислении IV выделено небольшое кол-во кетона вероятного строения $(CH_3)_2C(OOH)CH_2COCH_2C(OH)(CH_3)_2$.
Л. Романов

28651. **Стадии при окислении органических соединений перманганатом калия. Часть VIII. Механизм окисления акролеина пирофосфатом марганца. Ланд, Уотерс** (Stages in oxidations of organic compounds by potassium permanganate. Part VIII. The mechanism of oxidation of acraldehyde by manganic pyrophosphate. Land Hariń g, Waters William A.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4312—4319 (англ.)

С целью установления значения енолизации в процессе окисления альдегидов и кетонов изучено окисление пирофосфатом марганца акролеина (I), у которого затруднена енолизация, кротонового альдегида (II) и α-метилакролеина (III). Фотоабсорбциометрич. кинетич. измерения указывают, что первой стадией окисления I, II и III является катализируемая к-той енолизация и гидратация типа: $CH_2{=}CHCHO + H^+ \rightleftarrows CH_2{=}CHCH^+OH \xrightarrow{H_2O}$ $\rightarrow HOCH_2CH{=}CHOH$ (Ia), причем I и III окисляются затем так быстро, что для них катализируемая к-той р-ция определяет общую скорость окисления, а у II первая стадия быстрее последующего окисления, которое определяет общую скорость р-ции. Инициирование полимеризации винилцианида указывает на образование свободных радикалов в окислении I. Предложена схема окисления $I \rightarrow Ia \xrightarrow{Mn(3+)} OCHCH(OH)CH_2OH \rightarrow HOOCCH(OH)CH_2OH \rightarrow HOOCCHO + CH_2O \rightarrow CO_2$. При этом расходуется 10 *экв* Mn(3+). Часть VII см. РЖХим, 1957, 26199.
В. Антоновский

См. также: Строение органич. соед. 27613, 27615, 27616, 27619, 27629 — 27631, 27633, 27637, 28691. Реакционная способность 27590, 27931. Механизмы и кинетика р-ций см. раздел *Кинетика* и рефераты: 28668, 29696, 29703, 29849; 10847Бх, 10916Бх

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редакторы *М. А. Атабекова, Н. С. Вульфсон, Б. М. Дубинин, В. А. Загоревский, Я. Ф. Комиссаров, Г. Я. Кондратьева, Л. А. Хейфиц*

28652. **Новые методы препаративной органической химии. II. 8. Амидометилирование. Хелман** (Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie II. 8. Amidomethylierungen. Hellmann H.), Angew. Chem., 1957, 69, № 13/14, 463—471 (нем.)

Обзор. Библ. 44 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 7917

28653. **Новые методы препаративной органической химии. Лангер** (Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie. Langer F.), Österr. Chem.-Ztg, 1957, 58, № 21—22, 245—250 (нем.)

Краткий обзор. Рассматриваются в основном новые методы восстановления, окисления, дегидратации, защиты оксигрупп, введения нитрогрупп, ацилирования, получения алкилгалогенидов, альдегидов и кислот.
М. В.

28654. **Синтезы с помощью азот-илидов и фосфориленов. Виттиг Г.,** Успехи химии, 1957, 26, № 10, 1141—1151

Обзор. Библ. 30 назв.

28655. **Окисление органических веществ азотистыми соединениями. Огата, Табуси** (Ogata Yoshiro, Tabushi Iwao), Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1957, 15, № 7, 341—360 (японск.)

Обзор. Библ. 158 назв.
Г. К.

28656. **Реакционная способность кадмийорганических реагентов по отношению к галогенидам, исключая хлорангидриды кислот. Улучшение условий реакции Реформатского. Кейсон, Фессенден** (Reactivity of organocadmium reagents toward halides other than acid chlorides. Improvement of conditions for the reformatsky reaction. Cason James, Fessenden Ralph J.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 11, 1326—1332 (англ.)

С 2-йодоктаном и бромистым аллилом кадмийорганич. реагенты (I) взаимодействуют незначительно; с третичными хлористыми алкилами основными продуктами являются алкены, продукты дегидрохлорирования хлоридов, и алканы, соответствующие I; с α-Br-эфирами (II) получаются бромистые алкилы, соответствующие I, и еноляты эфиров; с кетонами образуются те же β-оксиэфиры, которые получаются в р-ции Реформатского (РР). Выходы в РР улучшены применением C_6H_6-эфира как р-рителя, тот же р-ритель увеличивает выход при конденсации II с нитрилами. Термич. дегидратация β-оксиэфиров, полученных в РР, приводит к β,γ-ненасыщ. эфирам. Кипячением $BrMgC_4H_9$ (из 0,16 моля Mg и 0,15 моля *н*-C_4H_9Br) с 0,075 моля безводн. $CdCl_2$ получают $(н\text{-}C_4H_9)_2Cd$ (III); в 100 *мл* C_6H_6 к III при сильном перемешивании по каплям прибавляют р-р 0,1 моля этилового эфира α-Br-изомасляной к-ты (IV) в C_6H_6, кипятят 1 час, разлагают льдом и 6 н. H_2SO_4, получают 72% этилового эфира 2,2,4-триметил-3-оксипентановой к-ты, т. кип. 89—

90°/17 *мм*, $n^{25}D$ 1,4216, λ макс 5,85 и 5,7 μ. С 2,4-динитрофенилгидразином получен 1-(2,4-динитрофенил)-3-изопропил-4,4-диметил-5-пиразолон. При кипячении 5 *г* кетоэфира с р-ром 4,5 *г* KOH в 100 *мл* спирта получают диизопропилкетон; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 95°. Из 0,50 моля *н*-C_3H_7Br (**V**) приготовляют $(C_3H_7)_2Cd$ (**VI**), при 20° за 1,5 часа прибавляют р-р 0,35 моля октанона-2 (**VII**) и 0,35 моля CH_3CHBr-$COOC_2H_5$ (**VIII**) в 30 *мл* C_6H_6, кипятят 2 часа, разлагают льдом и H_2SO_4, получают 74% этилового эфира 2,3-диметил-3-оксинонановой к-ты (**IX**), т. кип. 120—122°/5,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4374. Из 0,2 моля Zn, 0,2 моля **VIII** и 0,2 моля **VII** в C_6H_6 получают 79% **IX**. 9,4 *г* **IX** дегидратируют йодом 3 часа при 150°, получают 2,6 *г* этилового эфира 2,3-диметилнонен-3-овой к-ты, т. кип. 92—100°/3,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4380—1,4400. Из 0,2 моля **VII**, 0,26 моля **IV** и **VI**, приготовленного из 0,39 моля **V**, в C_6H_6-эфире получают 83% этилового эфира 2,2,3-триметил-3-оксинонановой к-ты (**X**), т. кип. 112—116°/3,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4404. По РР выход **X** 78,4%. Из 0,2 моля Zn, **VIII** и диизобутилкетона в C_6H_6-эфире получают 68,5% этилового эфира 2,5-диметил-3-изобутил-3-оксигексановой к-ты (**XI**), т. кип. 105—107°/4,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4377; через **VI** выход **XI** 52%. 10 *г* этилового эфира 2,5-диметил-3-изобутилгексен-3-овой к-ты, получающегося дегидратацией **XI** (т. кип. 87—91/4,7 *мм*, $n^{25}D$ 1,4351), омыляют кипячением 12 час. с 4 *г* NaOH в 100 *мл* спирта и 100 *мл* воды, получают 70% к-ты, т. кип. 127—128°/4,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4471. Из 0,2 моля Zn, **VIII** и гептанона-4 в C_6H_6-эфире получают 80,5% этилового эфира 2-метил-3-пропил-3-оксигексановой к-ты (**XII**), т. кип. 107—110°/6,0 *мм*, $n^{25}D$ 1,4340—1,4342. Из 0,2 моля Zn, **VIII** и *н*-гептаналя в C_6H_6-эфире получают 73% этилового эфира 2-метил-3-оксинонановой к-ты (**XIII**), т. кип. 122—125°/5,0 *мм*, $n^{25}D$ 1,4491. Из 0,15 моля Zn, 0,15 моля **VIII** и 0,10 моля гептадеканона-2 в C_6H_6-эфире получают 1,38 *г* β,γ-ненасыщ. эфира, т. кип. 185—195/2,0 *мм*, $n^{25}D$ 1,4491, и 1,53 *г* β-оксиэфира, т. кип. 195—197°/2,0 *мм*, $n^{25}D$ 1,4491. Из 0,15 моля Zn, 0,15 моля **VIII** и 0,10 моля октанонитрила (см. РЖХим, 1955, 51838) в C_6H_6-эфире, но без Cu-катализатора, получают 57% этилового эфира 2-метил-3-оксидекановой к-ты (**XIV**), т. кип. 143—145°/13 *мм*, $n^{25}D$ 1,4339—1,4344. Приведены ИК-спектры **IX**—**XIV**.

А. Волков

28657. **О некоторых простых триенах, их конфигурации и поведении в диеновом синтезе. Альдер, Брахель** (Über einige einfache Triene, ihre Konfiguration und ihr Verhalten bei Dien-Synthesen. Alder Kurt, Brachel Hanswilli von), Liebigs Ann. Chem., 1957, 608, № 1—3, 195—215 (нем.)

Изучалось строение гексатриена-1,3,5 (**I**), гептатриена-1,3,5 (**II**), октатриена-1,3,5 (**III**), октатриена-2,4,6 (**IV**) и 2,5-диметилгексатриена-1,3,5 (**V**), а также р-ции *транс*-**I** (**VI**), *транс-транс*-**II** (**VII**), *транс-цис*-**II** (**VIII**), *транс-транс*-**III** (**IX**), *транс-транс-транс*-**IV** (**X**), *транс-транс-цис*-**IV** (**XI**) и *транс*-**V** (**XII**) с малеиновым ангидридом (**XIII**). При попытках получения *цис*-**I** и *цис*-**V** выделены соответственно лишь циклогексадиен-1,3 (**XIV**) и 1,4-диметилциклогексадиен-1,3 (**XV**). Строение полученных изомерных в-в также устанавливалось с помощью УФ- и ИК-спектров. Через р-р 2,5 моля C_2H_5MgBr и 1,7 *л* эфира пропускали за 8 час. 2,5 моля $CH{\equiv}CCH{=}CH_2$; через 12 час. смесь нагревали (1 час, кипячение), прибавили 2,3 моля CH_3CHO в эфире и снова нагревали (1 час, кипячение); образовался гексен-1-ин-3-ол-5 (**XVI**), выход ~ 70%, т. кип. 64,5°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4863, d_4^{20} 0,9120. Из 1 моля **XVI** и 0,6 моля $LiAlH_4$ в 2 *л* эфира (3 часа, кипячение) получен *транс*-гексадиен-1,3-ол-5 (**XVII**), выход 70%, т. кип. 59°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4816, d_4^{20} 0,8678; аддукт **XVII** · **XIII**, т. пл. 158°. При пропускании **XVII** над Al_2O_3 при 260°/0,01 *мм* со скоростью 1 моль/час образовался **VI**, выход 80—90%, т. кип. 42°/190 *мм*, $n^{20}D$ 1,5074, d_4^{20} 0,7420. При кипячении **VI** и **XIII** в эфире в присутствии гидрохинона (6—8 час.) получен ангидрид *цис*-3-винилциклогексен-4-дикарбоновой к-ты, выход 80—90%, т. пл. 51° (из петр. эф.); к-та (**XVIII**), т. пл. 166°. Строение **XVIII** доказано гидрированием с PtO_2 в лед. CH_3COOH в *цис*-3-этилциклогександикарбоновую-1,2 к-ту, т. пл. 137° (из эф.-петр. эф.), и озонированием с образованием HCHO. При пропускании **VI** в токе N_2 через стеклянную вату при 430°/12 *мм* со скоростью 5 *г/час* за 4 раза образовалось 90% **XIV**, т. кип. 80,5°, $n^{20}D$ 1,4750; аддукт **XIV** · **XIII**, т. пл. 147°. Из 40 *г* 2,5-диацетоксигексина-3 (т. кип. 119°/12 *мм*) в 50 *мл* C_6H_6 при гидрировании с 1 *г* $Pd/CaCO_3$ образовался *цис*-2,5-диацетоксигексен-3, выход 88%, т. кип. 102°/12 *мм*, из которого (6—7 час., 500°) получено немного **XIV**. Аналогично **XVI**, гептен-1-ин-3-ол-5, т. кип. 80,5°, $n^{20}D$ 1,4750; аддукт **XIV** · **XIII**, т. пл. 147° гептадиен-1,3-ол-5 (**XIX**), т. кип. 64°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4803, d_4^{20} 0,8663. Из **XIX** при дегидратации над Al_2O_3 при 260° получено 80% смеси **VII** и **VIII** (3 : 1), т. кип. 66°/145 *мм*. Из этой смеси, разбавленной CH_3OH, при —80° выделился кристаллич. **VII**, т. кип. 76°/180 *мм*, $n^{20}D$ 1,5283, d_4^{20} 0,7599; из маточного р-ра после разбавления водой получен **VIII**, т. кип. 76°/180 *мм*, $n^{20}D$ 1,5294, d_4^{20} 0,7663. **VII** также образовался при дегидратации гептадиен-2,4-ола-6 (т. кип. 72,5°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4882, d_4^{20} 0,8694). Из **VII** и **XIII** в эфире в присутствии небольшого кол-ва пирогаллола (8—10 час., кипячение), после гидролиза разб. р-ром Na_2CO_3, получена смесь 3-(*транс*-пропенил)-(**XX**) и 3-метил-6-винилциклогексен-4-дикарбоновой к-ты (**XXI**), из которой выделена **XX**, т. пл. 199° (из этилацетата-петр. эф.). При гидрировании с PtO_2 **XX** дала 3-пропилциклогександикарбоновую-1,2 к-ту (**XXII**), т. пл. 133°, которая также получена после гидратации и гидрирования аддукта из *транс*-1-пропилбутадиена-1,3 и **XIII**. Анализ ИК-спектра смеси метиловых эфиров (т. кип. 95—100°/0,01 *мм*), полученной гидрированием смеси **XX** и **XXI** с последующим метилированием, показал, что эта смесь состояла из ~ 75% **XX** и ~ 25% **XXI**. При нагревании смеси ангидридов **XX** и **XXI** с Pd/C при 250—280° образовалась смесь, которая по анализу ИК-спектра, содержала 70—80% 3-пропилфталевого ангидрида и 20—30% 3-этил-6-метилфталевого ангидрида. Из **VIII** и **XIII** после гидролиза получена 3-(*цис*-пр пенил)-циклогексен-4-дикарбоновая-1,2 к-та (**XXIII**), т. пл. 171° (из этилацетата), которая при гидрировании также дала **XXII**. При озонировании **XX** и **XXIII** выделен CH_3CHO. При дегидратации октадиен-2,4-ола-6 (**XXIV**) [т. кип. 75°/12 *мм*; аддукт **XXIV** · **XIII** (лактон), т. пл. 140°] образовалось 80—90% смеси **IX**, **X** и **XI** (1 : 2 : 1), из которой ректификацией отделен **IX**, т. кип. 67°/60 *мм*, $n^{20}D$ 1,5170; из высшей фракции (т. кип. 73—74°/60 *мм*) кристаллизацией в CH_3OH при —80° выделен **X**, т. пл. 52—53° (из CH_3OH); из маточного р-ра получен **XI**, т. кип. 74°/60 *мм*, $n^{20}D$ 1,5398, d_4^{20} 0,7838. Из **IX** и **XIII** с последующим гидролизом получена 3-(*транс*-бутен-1-ил)-циклогексен-4-дикарбоновая-1,2 к-та (**XXV**), т. пл. 181° (из этилацетата). Гидрированием в лед. CH_3COOH с PtO_2 **XXV** превращена в *н*-бутилциклогександикарбоновую-1,2 к-ту, т. пл. 117° (из эф.-петр. эф.), которая также синтезирована из *транс*-1-бутилбутадиена-1,3 и **XIII**. При озонировании **XXV** дала C_2H_5CHO. Аналогично, при гидролизе аддукта **X** · **XIII** образовалась 3-(*транс*-пропенил)-6-метилциклогексен-4-дикарбоновая-1,2 к-та (**XXVI**), т. пл. 198° (из этилацетата), а из аддукта **XI** · **XIII** (т. пл. 53°) ее 3-*цис*-изомер (**XXVII**), т. пл. 145° (из воды). Как **XXVI**, так и **XXVII** при гидрировании дали 3-метил-6-пропилциклогександикарбоновую-1,2

к-ту, т. пл. 168° (из эф.), образующуюся также при гидрировании аддукта *транс-транс*-1-пропил-4-метилбутадиена-1,3 с XIII, а при озонолизе дает CH_3CHO. При перегонке 2-метилбутин-3-ола-2 через колонку с Al_2O_3, нагретую до 270—280°, с такой скоростью, чтобы т-ра пара в головке колонки достигала 85—90°, образовался 2-метилбутен-1-ин-3 (**XXVIII**), выход **70%**, т. кип. 34—36°. К 1,5 моля C_2H_5MgBr в 1 *л* эфира прибавлено за 5—6 час. 1,3 моля эфир. р-ра **XXVIII** и через 12 час.— 1,5 моля ацетона; получен 2,5-диметилгексен-1-ин-3-ол-5 (XXIX), выход 70—80%, т. кип. 66°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4704, d_4^{20} 0,8760. Действием $LiAlH_4$ **XXIX** восстановлен в *транс*-2,5-диметилгексадиен-1,3-ол-5 (**XXX**), выход 80%, т. кип. 69°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4800, d_4^{20} 0,8667; аддукт **XXX · XIII**, т. пл. 163° (из воды); метиловый эфир лактонокислоты (из аддукта и CH_2N_2), т. пл. 104° (из лигр.). Дегидратацией на Al_2O_3 (260—270°) **XXX** превращен в **XII**, выход 70%, т. кип. 57°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,6136, d_4^{20} 0.7836. Из 82 *г* 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 в 200 *мл* тетрагидрофурана и 23 *г* $LiAlH_4$ в 1 *л* того же р-рителя (20 час., кипячение) получено 50 *г* *транс*-2,5-диметилгексен-3-диола-2,5, т. пл. 97° (из эф.), при дегидратации которого образовалось 50—60% **XII**. Смесь 20 *г* *цис*-2,5-диметил-2,5-диацетоксигексена-3 (**XXXI**) (т. кип. 112°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4480) и 6 *г* Cu-порошка нагревали (220°) до прекращения отгонки; после повторения операции с дистиллатом получено 50—60% **XII**. При гидрировании с PtO_2 аддукта **XII · XIII**, выход 80—90%, т. пл. 117° (из этилацетата-лигр.), образовался ангидрид 3-изопропил-5-метилциклогександикарбоновой-1,2 к-ты, т. пл. 123°, который также синтезирован из *транс*-1-изопропил-3-метилбутадиена-1,3 и **XIII**. При пропускании **XXXI** через трубку со стеклянной ватой при 390°/12 *мм* со скоростью 20 *мл/час* образовался **XV**, выход 70—80%, т. кип. 55,5°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,4799, d_4^{20} 0,8269; аддукт **XV · XIII**, выход 90%, т. кип. 125°/0,02 *мм*, т. пл. 58° (из бзн.). **XV** также получен при многократном пропускании **XII** в N_2 через трубку со стеклянной ватой при 470°/12 *мм*. Аддукт из **XV** и эфира ацетилендикарбоновой к-ты при кипячении (0,5 часа) с р-ром KOH в CH_3OH дал 3,6-диметилфталевую к-ту, ангидрид, т. пл. 143°. При дегидрировании **XV** перегонкой над Pd/C при 300—330° образовался *n*-ксилол.

А. Берлин

28658. Применение галоидсодержащих соединений для заместительного галоидирования органических веществ. Терентьев А. П., Яновская Л. А. В сб.: Реакции и методы исследования органических соединений. Кн. 6. М., Госхимиздат, 1957, 7—342

Обзор. Библ. 857 назв. Г. К.

28659. Бромирование октена-1 N-бромимидом янтарной кислоты. Хараш, Малек, Ян (Bromination of octene-1 with N-bromosuccinimide. Kharasch M. S., Malec Robert, Yang N. C.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 114, 1443—1444 (англ.)

При действии N-бромимида янтарной к-ты (I) на октен-1 (II) на свету или в присутствии перекиси бензоила (III) получают 3-бромоктен-1 (IV), *транс*-1-бромоктен-2 (V), дибромоктены (VI) и полибромиды. Смесь 50 *г* II ($n^{20}D$ 1,4088), 26,7 *г* I, 0,07 *г* III и 113 *мл* CCl_4 кипятят 1 час в атмосфере N_2, получают **IV**, выход 72%, т. кип. 61°/9,5 *мм*, 69—70°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4669, $\nu_{макс}$ 1635, 985 и 920 $см^{-1}$; выход **V** 53%, т. кип. 62—63°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4760, $\nu_{макс}$ 1658 и 962 $см^{-1}$; выход **VI** 15%, т. кип. 95°/10⁻⁵ *мм* (баня). В присутствии O_2 р-ция замедляется; при добавлении нитробензола (0,5 мол.%) прекращается. При нагревании **IV** (80°, 1 час) образуется смесь **IV** и **V** (2 : 7). Т. Ермолова

28660. Третичные трехатомные спирты ацетиленового ряда и их превращения. XI. Гидрирование 2,3,6-триметилоктин-4-триола-2,3,6,3,4,7-триметилнонин-5-триола-3,4,7 и 2,4-ди-(оксициклопентил)-бутин-3-ола-2. Никитин В. И., Тимофеева И. М., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 7, 1814—1818

Гидрирование над PtO_2 и $Pd/CaCO_3$ 2,3,6-триметилоктин-4-триола-2,3,6 (I) (т. кип. 121—122°/1,5 *мм*, т. пл. 57—59), 3,4,7-триметилнонин-5-триола-3,4,7 (II) (т. кип. 124—126°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4810) и 2,4-ди-(1-оксициклопентил)-бутин-3-ола-2 (**III**), т. пл. 93—94° (см. РЖХим, 1956, 50648), приводит соответственно к *цис*-2,3,6-триметилоктен-4-триолу-2,3,6 (выход 85,5% и 95%, т. кип. **114—115°/2** *мм*, $n^{20}D$ **1,4757**, d_4^{20} 1,0028), *цис*-3,4,7-триметилнонен-51триолу-3,4,7 (выход 95,2%) т. кип. 126—127°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4790, d_4^{20} 0,9977) и 2,4-ди-(1-оксициклопентил)-бутен-3-олу-2, выход 91,2—92,2%, т. пл. 129—130° (из сп.). Для гидрирования 0,002 моля I (или II, III) в 60 *мл* CH_3OH встряхивают с 0,07—0,1 *г* PtO_2 (0,1—0,15 *г* $Pd/CaCO_3$) в атмосфере H_2. По скорости гидрирования ацетиленовые триолы располагаются в ряд: на PtO_2 III—II—I, на $Pd/CaCO_3$ I—II—III. Сообщение X см. РЖХим, 1957, 26685. И. Котляревский

28661. Об изомерных и гомологических рядах. Сообщение XVI. Гомологические ряды триалкилкарбинолов с двумя идентичными алкильными остатками; влияние главной группы в гомологическом ряду. Брёйш, Херсек (Homologe Reihen von Trialkylcarbinolen mit zwei identischen Alkylgruppen; Einfluss der Grundgruppe auf die homologe Reihe. XVI. Mitteilung über isomere und homologe Reihen. Breusch Friedrich L., Hersek Sükran), Chem. Ber., 1957, **90**, № 10, 2353—2362 (нем.)

Реакцией Гриньяра из AlkMgJ и *симм*-диалкилкетона или метилового эфира карбоновой к-ты синтезированы триалкилкарбинолы $(C_{13}H_{27})_2C(OH)R$ (I), $(C_{14}H_{29})_2C(OH)R$ (II), $(C_{15}H_{31})_2C(OH)R$ (III), $(C_{16}H_{33})_2C(OH)R$ (IV), $(C_{17}H_{35})_2C(OH)R$ (V) и $(C_{18}H_{37})_2C(OH)R$ (VI), где R = от CH_3 до $C_{21}H_{43}$. У всех I — VI минимум т-ры плавления наблюдался при $R = C_{10}H_{21}$, а максимум — у карбинолов с тремя одинаковыми алкильными остатками. Для полного превращения полиморфных форм в наиболее стабильные все в-ва выдерживались не менее 1 года. Получены следующие соединения (перечислены тип соединения, число атомов C в R, т. пл. в °C, $n^{70}D$): I, 1, 38,5—40, 1,4360; I, 2, 29—31, 1,4370; I, 3, 43—45, 1,4375; I, 4, 39—41, 1,4377; I, 5, 29—32, 1,4380; I, 6, 33—35,5, 1,4382; I, 7, 34—35,5, 1,4387; I, 8, 30—31, 1,4390; I, 9, 29,5—30, 1,4392; I, 10, 28—29, 1,4395; I, 11, 34—35, 1,4399; I, 12, 36—37, 1,4402; I, 13, 43—43,8, 1,4410; I, 14, 41,5—43,3, 1,4413; I, 15, 39,8—41, 1,4415; I, 16, 38,8—40,3, 1,4416; I, 17, 40,9—42,1, 1,4417; I, 18, 39—40,2, 1,4420; I, 19, 38,2—39,7, 1,4420; I, 20, 38,7—40,3, 1,4421; I, 21, 37,7—39,5, 1,4422; II, 1, 34—35, 1,4373; II, 2, 28—30,2, 1,4375; II, 3, 42,2—43,8, 1, 4382; II, 4, 38,2—39,4, 1,4385; II, 5, 28,5—31,5, 1,4388; II, 6, 37—39,5, 1,4391; II, 7, 36,5—38,5, 1,4394; II, 8, 30,5—32,8, 1,4398; II, 9, 30—32, 1,4400; II, 10, 27,5—28,5, 1,4403; II, 11, 32—33,5, 1,4408; II, 12, 36,4—37,3, 1,4410; II, 13, 41—41,8, 1,4416; II, 14, 46,6—47, 1,4417; II, 15, 45,7—46,7, 1,4418; II, 16, 44,7—45,3, 1,4420; II, 17, 43—45, 1,4423; II, 18, 45,5—46,5, 1,4425; II, 19, 42,3—44, 1,4426; II, 20, 41—42,8, 1,4427; II, 21, 41,1—43, 1,4430; III, 1, 46,5—47,4, 1,4383; III, 2, 40—42, 1,4387; III, 3, 54,5—56, 1,4389; III, 4, 50,6—52, 1,4393; III, 5, 37,5—39,8, 1,4397; III, 6, 43—45,5, 1,4400; III, 7, 43,3—44,4, 1,4402; III, 8, 39,5—40,5, 1,4407; III, 9, 34—35,3, 1,4410; III, 10, 30,8—32,5, 1,4415; III, 19, 51—52, 1,4432; III, 20, 48,3—49,5, 1,4433; III, 21, 48—49, 1,4433; IV, 1, 42—43,6, 1,4392; IV, 2, 40,5—42,1, 1,4398; IV, 3, 51,6—53,4, 1,4400; IV, 4, 48—49,5, 1,4402; IV, 5, 40—42,5, 1,4405; IV, 6, 46,5—47,5, 1,4408; IV, 7, 45,8—47, 1,4409; IV, 8, 43,4—44,3, 1,4411; IV, 9, 36,5—38, 1,4415; IV, 10, 31,5—32,9, 1,4418; IV, 11, 36,9—37,9, 1,4420; IV, 12,

41,6—42,4, 1,4423; IV, 13, 42,3—44,2, 1,4427; IV, 14, 46,2—48,4, 1,4429; IV, 15, 52,3—53,3, 1,4431; IV, 16, 54,5—56,4, 1,4433; IV, 17, 55—55,5, 1,4434; IV, 18, 53,2—54,8, 1,4435; IV, 19, 51,5—53, 1,4435; IV, 20, 54,5—55,9, 1,4435; IV, 21, 51,5—52,7, 1,4435; V, 1, 55—56,4, 1,4400; V, 2, 46—48, 1,4406; V, 3, 58—60,5, 1,4409; V, 4, 57—58,7, 1,4411; V, 5, 45,4—46,8, 1,4413; V, 6, 51—54, 1,4416; V, 7, 51,5—53,5, 1,4420; V, 8, 47,5—49,8, 1,4421; V, 9, 43,5—45,5, 1,4422; V, 10, 35,5—36,5, 1,4426; V, 11, 39—40,5, 1,4429; V, 19, 57,5—58,5, 1,4440; V, 20, 57,7—59, 1,4440; V, 21. 59—60,3, 1,4441; VI, 1, 51—52,4, 1,4407; VI, 2, 47,5—49,2, 1,4414; VI, 3, 59—60,3, 1,4415; VI, 4, 54—56, 1,4417; VI, 5, 40—42,9, 1,4420; VI, 6, 52—54, 1,4422; VI, 7, 51—54, 1,4424; VI, 8, 48,5—51, 1,4426; VI, 9, 46,2—47,8, 1,4427; VI, 10, 36,5—38, 1,4430; VI, 11, 41—42,5, 1,4434; VI, 12, 44,3—45,3, 1,4436; VI, 13, 47,7—49, 1,4438; VI, 14, 50,5—52,4, 1,4441; VI, 15, 52,9—54,2, 1,4442; VI, 16, 56,5—57,8, 1,4444; VI, 17, 61,6—62,6, 1,4446; VI, 18, 64—64,8, 1,4446; VI, 19, 62—63,5, 1,4446; VI, 20, 60,8—62,2, 1,4446; VI, 21, 59,4—61, 1,4447. Все т-ры плавления исправлены. Сообщение XV см. РЖХим, 1957, 63410. А. Берлин

28662. **Стереохимическое изучение олефиновых соединений. Часть VI. Получение четырех стереоизомерных сорбиловых спиртов из одного исходного вещества. Кромби, Харпер, Смит** (Stereochemical studies of olefinic compounds. Part VI. Preparation of the four stereoisomeric sorbyl alcohols from a single precursor. Crombie L., Harper S. H., Smith R. J. D.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2754—2760 (англ.)

Стереоизомерные сорбиловые спирты — *транс-транс*-(**Iа**), *транс-цис*-(**Iб**), *цис-транс*-(**Iв**) и *цис-цис*-гексадиен-2,4-ол-1 (**Iг**) получены следующим путем: тозиловый эфир пентин-4-ола-2 действием щелочи превращен в смесь *транс*-(**IIа**) и *цис*-пентен-3-ина-1 (**IIб**); р-цией Mg-производных **IIа** и **IIб** с CH_2O получены *транс*-(**IIIа**) и *цис*-гексен-4-ин-2-ол-1 (**IIIб**); последние при гидрировании с $LiAlH_4$ дают **Iа** и **Iб**, а над $Pd\text{-}Pb/CaCO_3$ — **Iв** и **Iг**. 76 *г* **IIб** в 100 *мл* эфира прибавляют за 2 часа к C_2H_5MgBr (из 28 *г* Mg и 128 *г* C_2H_5Br в 250 *мл* эфира) при 0°, кипятят 90 мин, в полученный р-р сублимируют в токе N_2 45 *г* параформа, кипятят 1 час, через 12 час. разлагают H_2SO_4, извлекают эфиром, перегонкой выделяют **IIIб**, выход 51%, т. кип. 84—84,5°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,5006; α-нафтилуретан, т. пл. 110—111° (из петр. эф.). Аналогично из **IIа** получен **IIIа**, выход 72%, т. кип. 90,5—91,5°/22 *мм*, $n^{20}D$ 1,5037; α-нафтилуретан, т. пл. 114—115°. 4,8 *г* **IIIа** и 1,2 *г* $LiAlH_4$ в эфире кипятят 3 часа, выделяют **Iа**, выход 73%, т. кип. 83°/18 *мм*, т. пл. 22°, $\lambda_{макс}$ 227 *мμ* (ε 24,500); α-нафтилуретан, т. пл. 98—99° (из петр. эф.). Аналогично из **IIIб** получен **Iб**, выход 83%, т. кип. 83—84°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,5000, $\lambda_{макс.}$ 230 *мμ* (ε 23,500); α-нафтилуретан, т. пл. 100—101°. 4,9 *г* **IIIа** встряхивают с 1 *г* скелетного Ni в метилацетате, к фильтрату добавляют 1,5 *г* $Pd\text{-}Pb/CaCO_3$ и 0,2 *г* хинолина, гидрируют, выделяют **Iв**, выход 27%, т. кип. 79—80,5°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4942—1,4951, $\lambda_{макс.}$ 229 *мμ* (ε 19,800); α-нафтилуретан, т. пл. 96,5—97,5°. Аналогично из **IIIб** (в этилацетате, 1 *г* $Pd\text{-}Pb/CaCO_3$) получен **Iг**, выход 12%, т. кип. 79—81/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4840—1,4850, $\lambda_{макс.}$ 230 *мμ*, (ε 14,700); α-нафтилуретан, т. пл. 88,5—89,5°. **Iа**—**Iв** получены также встречными синтезами. Восстановление 21,5 *г* этилового эфира *транс-транс*-сорбиновой к-ты с 3 *г* $LiAlH_4$ приводит к **Iа**, выход 85%, т. пл. 28,5—29°. Р-цией 22,4 *г* δ-гексенолактона с CH_3ONa (4,6 *г* Na, 700 *мл* CH_3OH, 15°) получена *цис-транс*-гексадиен-2, 4-овая к-та, выход 71%, т. пл. 28°, и ее метиловый эфир, выход 5%, т. кип. 64—65°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4954; восстановление к-ты с 5,45 *г* $LiAlH_4$ приводит к **Iв**, выход 54%; 3,5-динитробензоат, т. пл. 86—86,5° (из петр. эф.); фенилуретан, т. пл. 62,5—63,5°. Этот образец, чище, чем препарат, полученный на основе пентен-3-ина-1. Для синтеза **Iб** получен диэтилацеталь α-бромкротонового альдегида, т. кип. 82—84°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4580, а из него (нагреванием с KOH) — 1,1-диэтоксибутин-2, т. кип. 65—67°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4296, который при действии винной к-ты и гидрохинона дает бутин-2-аль (**IV**), т. кип. 105—108°, $n^{20}D$ 1,4468. К 5 *г* активированной Zn-пыли под слоем кипящего C_6H_6 (10 *мл*) прибавляют 4,9 *г* **IV**, 12 *г* $CH_2BrCOOC_2H_5$ и 10 *мл* C_6H_6, кипятят 1 час, перемешивают 1 час с 60 *мл* 10%-ной CH_3COOH, выделяют этиловый эфир 3-оксигексин-4-овой к-ты (**V**), выход 27%, т. кип. 70—71°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4572. Гидрированием 2,34 *г* **V** над 0,25 *г* 5%-ного $Pd/BaSO_4$ в 5 *мл* метилацетата получают этиловый эфир *цис*-3-оксигексен-4-овой к-ты, выход 84%, т. кип. 59—59,5°/0,06 *мм*, $n^{20}D$ 1,4469. Дегидратация его действием $KHSO_4$, $POCl_3$ и пиридина в C_6H_6 или P_2O_5 сопровождается *цис-транс*-изомеризацией и образованием эфира *транс-транс*-гексадиен-2,4-овой к-ты, т. кип. 83—84°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4926. Перегонкой 6,7 *г* **V** над 5 *г* P_2O_5 получен этиловый эфир *транс*-гексен-2-ин-4-овой к-ты, выход 39%, т. кип. 79,5—81°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4958 (**VI**). Гидрирование 23,4 *г* **VI** над 7 *г* $Pd\text{-}Pb/CaCO_3$ в 75 *мл* этилацетата в присутствии 1,2 *г* хинолина приводит к этиловому эфиру *транс-цис*-гексадиен-2,4-овой к-ты (**VII**), выход 54%, т. кип. 85,5—86,5°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,4858—1,4872; восстановлением 13,2 *г* **VII** с 3,35 *г* $LiAlH_4$ в 70 *мл* эфира получен **Iб**, выход 78%; 3,5-динитробензоат, т. пл. 73° Судя по УФ-спектрам, синтезированный образец **Iб** чище препарата, полученного восстановлением гексен-2-ин-4-ола-1, а образец **Iг** несколько менее чист, чем препарат, полученный восстановлением гексадиин-2,4-ола (см. РЖХим., 1956, 32378). **Iа** имеет сильную полосу 987 $см^{-1}$ и слабое поглощение при 950 $см^{-1}$, **Iб** имеет две полосы — 982 и 947 $см^{-1}$, **Iв** — 986 и 952 $см^{-1}$. **Iа**—**Iв** имеют максимумы между 1003 и 999 $см^{-1}$; в спектре **Iг** максимума в этой области нет. Часть V см. РЖХим, 1957, 30599. А. Файнзильберг

28663. **Исследование в области простых эфиров гликолей. XXXI. Синтез простых γ-галоидэфиров жирного ряда. Мамедов Шамхал**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1499—1507

γ-Галоидэфиры $RR'CClCH_2CH_2OR''$ (I) и $RCHBrCH_2\text{-}CH_2OR'$ (II) синтезированы алкилированием α-галоидэфиров (ГЭ) газообразными этиленовыми углеводородами при атмосферном давлении в присутствии безводн. $ZnCl_2$ или $ZnBr_2$ (5% по отношению к ГЭ). В этой р-ции галоид присоединяется к менее гидрогенизированному атому С. Через 75 *г* $ClCH_2OC_4H_9$ в присутствии 3,5 *г* свежесплавленного $ZnCl_2$ на стеклянной вате пропускают 36 час. пропилен, смесь разлагают водой, выход I (R = H, R′ = CH_3, R″ = C_4H_9) (III) 40%, т. кип. 68—69°/15 *мм*, 179—181°, $n^{20}D$ 1,4241, d_{20}^{20} 0,9146. Аналогично получены с выходом 40—50% другие I (приведены R, R′, R″, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_{20}^{20}): CH_3, H, C_2H_5, 43—44/15 (144°), 1,4162, 0,9357; CH_3, H, *изо*-C_5H_{11}, 68—70/4, 1,4204, 0,8931; CH_3, H, C_8H_{17}, 141—144/16, 1,438, 0,8959; C_2H_5, H, CH_3, 92—94/112 (132—134°), 1,4224, 0,9521; C_2H_5, H, C_2H_5, 161—163, 1,4250, 0,9344; C_2H_5, H, C_4H_9 (IV), 79—80/8 (190—193), 1,4273, 0,9041; C_2H_5, H, C_8H_{17}, 140—143/12, 1,4402, 0,8947; CH_3, CH_3, C_2H_5, 91—94/120, 1,4225, 0,9331; CH_3, CH_3, C_4H_9, 89—92/18, 1,4254, 0,9028; C_3H_7, H, C_2H_5, 77—79/15, 1,4362, 0,9298; *изо*-C_3H_7, H, *изо*-C_5H_{11}, 113—117/20, 1,4265, 0,8871; C_6H_{13}, H, CH_3, 104—107/16, 1,4434, 0,9292; C_6H_{13}, H, C_2H_5, 126—129/18, 1,4452, 0,9173; C_2H_5, H, *изо*-C_5H_{11}, 78—80/4 (204—207°), 1,4230, 0,8908. Пропилен пропускают через смесь 50 *г* $BiCH_2OC_4H_9$ и 2 *г* безводн. порошка $ZuBr_2$ 4 часа, 10°, скорость 2 *л/час*, через 6 час. (20°) полу-

чают 60,4% II ($R = CH_3$, $R' = C_4H_9$), т. кип. 99—100°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4478, d_{20}^{20} 1,1400. Аналогично получены II (приведены R, R' выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_{20}^{20}): CH_3, CH_3 (V), 52,4, 54,5—56/20, 1,4491, 1,2654; CH_3, C_2H_5, 55,4, 68—69/20, 1,4487, 1,2165; CH_3, *изо*-C_5H_{11}, 50, 111—112/20, 1,4476, 1,124; C_2H_5, CH_3, 55,2, 63—66/21, 1,4499, 1,2306; C_2H_5, C_2H_5, 71,3, 76,5—77/20, 1,4489, 1,1910; C_2H_5, C_4H_9, 59,6, 110—112/20, 1,4476, 1,1200; C_2H_5, *изо*-C_5H_{11}, 68,7, 110—111/15, 1,4474, 1,0920. Строение I подтверждено следующими превращениями. III дает магнийорганич. соединение, которое при разложении подкисленной водой дает *н*-$C_4H_9OC_4H_9$-*н*. 30 *г* IV и 35 *г* KOH в 150 *г* безводн. спирта нагревают 8 час., выделяют 60% $C_2H_5CH{=}CHCH_2OC_4H_9$, т. кип. 170—174°, $n^{20}D$ 1,4198, d_{20}^{20} 0,8083. Аналогично полученный $CH_3CH{=}CHCH_2OC_2H_5$, т. кип. 99—102°, $n^{20}D$ 1,4060, d_{20}^{20} 0,8056, при окислении $KMnO_4$ дает CH_3COOH и $C_2H_5OCH_2COOH$. Na с I при обычной т-ре не реагирует. К 2,5 *г* Na и 3,4 *г* абс. C_6H_6 прибавляют при охлаждении 16,7 *г* V, смесь нагревают 3 часа, получают 22,9% $[CH_3OCH_2CH_2CH(CH_3)]_2$, т. кип. 77—80°/30 *мм*, $n^{20}D$ 1,4168, d_{20}^{20} 0,8580 и $CH_3OC_4H_9$-*н*. 16,7 *г* V, насыщ. HBr при —12°, нагревают в запаянной трубке при 80° 10 час., получают 83,3% 1,3-дибромбутана, т. кип. 74—76°/22 *мм*, $n^{20}D$ 1,5068, d_{20}^{20} 1,7960. HJ с II дает 1,3-дигалоидпроизводные с выходом 70%. Сообщение XXX см. РЖХим, 1958, 25061.

Е. Цветков

28664. Окисление спиртов с помощью перекисей. III. Окисление спиртов с помощью реактива Фентона. Като, Масуо. Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, 10, № 3, 53—59 (японск.)

Обзор. Библ. 15 назв.

28665. Каталитическое получение кетонов из смеси уксусной кислоты и *н*-бутилового спирта. Долгов Б. Н., Голодников Г. В., Большухина Ю. А., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 9, 2430—2434

Изучено превращение смеси CH_3COOH и *н*-C_4H_9OH над Cr-Mn-катализатором в присутствии H_2 в мол. отношении 1 : 1 к смеси. Аппаратура, общая методика работы и анализ продуктов р-ции описаны ранее (см. РЖХим, 1955, 26098). Из продуктов р-ции выделены ацетон (I), метилпропилкетон (II), дипропилкетон (III), сложные эфиры (СЭ), альдегиды. Оптимальные условия образования II (выход 19,3%): 440°, объемная скорость (ОС) 60, соотношение $CH_3COOH : C_4H_9OH = 3:1$. СЭ при т-ре $> 420°$ отсутствуют. Максимальный выход III (27,6%) отвечает 420°, отношению $CH_3COOH : C_4H_9OH = 1:2$, ОС 80. Образование II авторы объясняют альдольной конденсацией CH_3CHO (IV) и C_3H_7CHO (V) — продуктов разложения $CH_3COOC_4H_9$. При пропускании над Cr-Mn-катализатором смеси IV, V и H_2 получены аналогичные описанным результаты. Контактирование смеси I, IV, и H_2 дает лишь 5,2% II. Не подтвердились эксперим. данные Яковлева (РЖХим 1955, 11578) и выдвинутый им механизм р-ции.

И. Мильштейн

28666. Гомологи α-кетоальдегидов из карбоновых кислот. Вейганд, Бестман (Homologe α-Ketoaldehyde aus Carbonsäuren. Weygand Friedrich, Bestmann Hans Jürgen), Chem. Ber., 1957, 90, № 7, 1230—1234 (нем.)

Из карбоновых к-т RCOOH (всюду **а** $R = C_6H_5$, **б** $R = CH_2C_6H_5$, **в** $R = CH_3$) через диазокетоны $RCOCHN_2$ (I) взаимодействием с C_2H_5SCl и C_2H_5SNa получены $RCOCH(SC_2H_5)_2$ (II). Р-цией с Br_2 II превращены в RCOCHO (III). Р-ция с Br_2 может быть использована для колич. определения II и различных диэтилмеркапталей. К р-ру или суспензии I в абс. эфире прибавляют при —20—0° по каплям без доступа влаги эквивалентное кол-во C_2H_5SCl, после выдержки (20°, несколько часов) полученный р-р прибавляют при охлаждении к суспензии C_2H_5SNa в эфире, через 24 часа смешивают с водой, из эфирного слоя перегонкой (0,01—1 *мм*) выделяют II, выход 70—90%. Iа получен методом, описанным ранее (Arndt F., Amende J., Ber., 1928, 61, 1122), т. пл. 51°. IIб синтезирован с выходом 78% (считая на Iб), т. кип. 123°/0,01 *мм*. К 1 *г* IIб в 12 *мл* лед. CH_3COOH добавляют 4 *мл* воды и 1 *мл* конц. HCl, затем при 40—50° по каплям 2 моля Br_2 в 2 *мл* лед. CH_3COOH и 2—3 *мл* воды, через 18 час. (20°) осторожно смешивают с водой, через 48 час. при 0° выпадает IIIб, выход 91%, т. пл. 119—121° (из толуола или петр. эф.). Из маточного р-ра осаждают 8% *бис*-2,4-динитрофенилгидразона (БДГ) IIIб, т. пл. 231—232° (из нитробензола). Аналогично из IIв и IIа и 3 молей Br_2 получают соответственно БДГ IIIв, выход 78,4%, т. пл. 299° (из нитробензола), и БДГ IIIа, выход 82%, т. пл. 284°.

Е. Цветков

28667. Изучение синтеза этилениминов взаимодействием кетоксимов и реагентов Гриньяра. Хенз, Комптон (Studies on the synthesis of ethyleneimines from interaction of ketoximes and Grignard reagents. Henze Henry R., Compton W. D.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 9, 1036—1038 (англ.)

Алифатические кетоксимы $RCH_2C(=NOH)R'$, подобно жирноароматическим (Campbell и др., J. Organ. Chem., 1943, 8, 102) с реагентами Гриньяра $R''MgBr$ (мол. отношение 1 : 3—7) в толуоле при 90—110° дают этиленимины RCHCR'R''NH (I), гидролиз которых приводит к α-аминоспиртам $RCHNH_2)COHR'R''$ (II). Получены I (перечисляются R, R', R'', выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, производные, их т. пл. в °С): CH_3, C_2H_5, C_2H_5, 14, 136—142, 1,4337, 0;862, хлоргидрат (ХГ), 94—95 (из сп.-абс. эф.), замещ. фенилтиомочевина (ФТМ), 97—100 (из бзл.-целлосольва); ХГ II, 143—144,5 (из сп.-абс. эф.); C_2H_5, C_3H_7, C_3H_7, 37, 70—95/15, 1,4428, 0,8182; ХГ 152—155; ХГ II, 201—201,5 (из сп.-абс. эф.); H, CH_3, C_4H_9, 16, 81—84, 1,4360, 0,8314; ФТМ II, 114—116 (из бзл.-целлосольва); H, CH_3, C_5H_{11}, —, 81—90/30, 1,4360—1,4375, 0,8134—0,8173; ФТМ II, 114—116; CH_3, C_2H_5, C_6H_5 (получен в загрязненном состоянии с т. кип. 80—90°/4 *мм* и $n^{21}D$ 1,5160); C_2H_5, C_6H_5, C_3H_7, 43, 100—117/7, 1,5150, 0,9382; ХГ, 140—141 (из сп.-абс. эф.); ФТМ, 93—95 (из бзл.-целлосольва); CH_3, C_6H_5, C_3H_7, 53,3 *г* сырого продукта из 0,52 моля пропиофенона, 107—108/9, 1,5155, 0,9448; ФТМ, 112—113 (из целлосольва); II, $n^{20}D$ 1,5267. ФТМ II, 148—151 (из бзл.-целлосольва); II, синтезированный из ХГ α-аминопропиофенона и C_3H_7MgBr, т. кип. 145—150/17, $n^{20}D$ 1,5212, d_4^{20} 1,002; ФТМ, т. пл. 153—154° (из бзл.- целлосольва); ХГ, т. пл. 231° (разл.; из сп.-абс. эф.); CH_3, C_6H_5, CH_3, 85—95/10, 1,5288, 0,9885; ФТМ, 122—123 (из бзл.-целлосольва); ХГ II, 234 (разл.; из сп.-абс. эф.). Направленное замыкание цикла с включением боковой цепи оксима объяснено близостью к ней OMgBr-группы в промежуточном продукте р-ции, напр. $BrMgON(MgBr)$-$C(CH_3)(C_2H_5)C_6H_5$. Приведена т-ра плавления [98—99° (из эф.)] 2-амино-3-фенилпентанола-3, ранее считавшегося жидкостью.

М. Шварцберг

28668. О новых успехах, достигнутых в синтезе разветвленных карбоновых кислот. Кох (Über neuere bei der Synthese verzweigter Carbonsäuren erzielte Ergebnisse. Koch H.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 7, 493—498 (нем.; рез, англ., франц., исп.)

Обзор неопубликованных работ автора по синтезу разветвленных карбоновых к-т (РК), содержащих COOH-группу при третичном С-атоме, исходя из олефинов, воды и CO в присутствии конц. H_2SO_4 или комплексов безводн. BF_3 с к-тами при т-рах 0—70° и давл. 1—100 *ат*. Метод позволяет регенерирование катализатора. Предложен механизм р-ции, по которому на первой стадии процесса происходит присоединение к оле-

фину протона катализатора [H_2SO_4 или $H(BF_3OH)$] с образованием карбониевого иона, дающего затем с молекулой CO в отсутствие воды ацильный ион. Присутствие воды на этом этапе значительно затрудняет течение р-ции. Вторая стадия представляет собой взаимодействие ацильного иона с водой, приводящее после отщепления протона к РК. Удобный лабор. способ синтеза РК заключается в одновременном прибавлении олефина (или соответствующего ему спирта) и HCOOH, служащей источником CO, к большому избытку конц. H_2SO_4 при 0—20° и сильном перемешивании. Этим путем, напр., приготовлены (перечисляются название исходного в-ва, выход РК в %, название основного компонента образующейся смеси РК, содержание последнего в смеси РК в %): пентен-2, 85 α,α-диметилмасляная к-та (I), 80; децен-2, 84, C_{11}-карбоновые к-ты, ~ 100; 2-метилпентен-1, 74, α,α-диметилвалериановая к-та, 24, и димерные C_{13}-карбоновые к-ты, 55; *трет*-бутанол, 78, триметилуксусная к-та, 95; пентанол-1 и пентанол-2, 76—81, I, 80; циклогексен или циклогексанол, 75—78, 1-метилциклопентанкарбоновая-1 к-та, 80; метилциклогексанолы, 90—95, 1-метилциклогексанкарбоновая-1 к-та (II), ~ 100; 3,5-диметилциклогексанол, 90—97, 1,3-диметилциклогексанкарбоновая-1 к-та, ~ 100; декалол-2, 95, декалинкарбоновая-9 к-та, 80; циклогептен, —, II, —; циклооктен, —, 1-этилциклогексанкарбоновая-1 к-та, —; циклопентен, —, циклопентанкарбоновая к-та, —. В качестве исходного сырья успешно применялись также различные технич. смеси олефинов, получавшиеся термич. расщеплением богатых парафинами фракции нефти, синтезом из этилена и Al-алкилов по Циглеру, синтезом из CO и H_2 по Фишеру — Тропшу, полимеризацией низших олефинов под влиянием кислотных катализаторов и димеризацией нормальных α-олефинов под действием Al-алкилов по Циглеру. В. Андреев

28669. **Получение этиленовых кислот из дихлорвинилкарбинолов. Ж ю л и а, С ю р з ю р** (Préparation d'acides éthyléniques à partir de carbinols dichlorovinyliques. J u l i a M a r c, S u r z u r J e a n - M a r i e) Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11-12, 1626—1630 (франц.)

Действием галоидного алкилмагния на метил-β,β-дихлорвинилкетон (I) получают метилалкил-β,β-дихлорвинилкарбинолы, тетрагидропирановые эфиры которых при действии спирт. щелочи образуют соответствующие тетрагидропирановые эфиры β-хлорэтинилкарбинолов, а затем β-алкилкротоновые к-ты. $CH_3COCH{=}CCl_2 + RMgX \rightarrow CH_3RC(COH)CH{=}CCl_2 \rightarrow$ $\rightarrow CH_3R(OPyr){-}CH{=}CCl_2 \xrightarrow{KOH} CH_3RC(OPyr)C{\equiv}CCl \rightarrow$ $\rightarrow CH_3C(R){=}CHCOOH$ (Pyr — α-тетрагидропиранил). Так же реагирует со щелочью с образованием 3-метилкротоновой к-ты (II) тетрагидропирановый эфир 1,2-дихлор-3-метилбутен-1-ола-3 (III), получаемый хлорированием 3-метилбутин-1-ола-3 (IV) и последующей этерификацией. В р-ре CH_3MgJ (из 5,3 *г* Mg) заменяют эфир на C_6H_6, при 0° за 3 часа добавляют 20 *г* I и через 12 час. разлагают р-ром NH_4Cl, выход 1,1-дихлор-3-метилбутен-1-ола-3 (V) 88%, т. кип. 74°/20 *мм*, $n^{18}D$ 1,4820. При 4-дневном стоянии 19,5 *г* V с 15 *г* дигидропирана получают тетрагидропирановый эфир V (VI), выход 93%, т. кип. 128°/17 *мм*, $n^{19}D$ 1,4815 (так же получают тетрагидропирановые эфиры всех других карбинолов). 0,064 моля VI кипятят 8 час. с 0,065 моля KOH в 15 *мл* CH_3OH, после подкисления и перегонки получают 7,8 *г* тетрагидропиранового эфира диметилхлорэтинилкарбинола (VII), т. кип. 98°/18 *мм*, $n^{18,5}D$ 1,4670, ИК-спектр 4,46 μ. 4,4 *г* VII кипятят 2 часа с 2 н. HCl, в-во, взятое в эфир, промывают р-ром семикарбазида и получают 1-хлор-3-метилбутин-1-ол-3, выход 75%, т. кип. 52—55°/13 *мм*, $n^{18}D$ 1,4580. При 18 час. кипячении 25 *г* VI с 30 *г* KOH в 130 *мл* CH_3OH получают 45% II, т. пл. 69°. Подобно V из I и C_2H_5MgBr получают 75% 1,1-дихлор-3-метилпентен-1-ола-3, т. кип. 81°/15 *мм*, $n^{24}D$ 1,4820, его тетрагидропирановый эфир (выход 88%, т. кип. 140—141°/15 *мм*, $n^{18}D$ 1,4832) при 20 час. кипячении с KOH в CH_3OH дает с выходом 42% смесь α- и β-3-метилпентеновых к-т, т. кип. 110—114°, $n^{21}D$ 1,455. Как V, VI и II из C_6H_5MgBr и I последовательно получают 86% 1,1-дихлор-3-фенилбутен-1-ола-3, т. кип. 84°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5660, его тетрагидропирановый эфир (сырой), т. кип. 108—112°/0,1 *мм* (разл.), и β-метилкоричную к-ту с выходом 41%, т. пл. 97—98°. К гриньяровскому реагенту (из 6,4 *г* Mg), приготовленному из C_2H_5MgBr и 31 *г* гептина, добавляют при 0° за 3 часа 28 *г* I, через 12 час. разлагают р-ром NH_4Cl, выход 1,1-дихлор-3-метилдецен-1-ин-4-ола-3 93%, т. кип. 94°/0,5 *мм*, $n^{21}D$ 1,4898; его тетрагидропирановый эфир (выход 88%, т. кип. 121—122°/0,1 *мм*, $n^{19}D$ 1,4890) при 17 час. кипячении с KOH в CH_3OH образует 40% 3-метилдецен-2-ин-4-овой к-ты (VIII), т. кип. 128°/0,3 *мм*, т. пл. 49° (из петр. эф.), $\lambda_{макс}$ 256 *мμ* (ε 18000). При гидрировании 3,2 *г* VIII над PtO_2 в CH_3OH получают 2,9 *г* 3-метилдекановой к-ты, т. кип. 154—156°/14 *мм*, $n^{23}D$ 1,4360; *п*-бромфенациловый эфир, т. пл. 39°. К C_2H_5MgBr (из 4,1 *г* Mg) при 0° прибавляют 22 *г* 1-этинилциклогексена-1 и после 3 час. кипячения прибавляют 18 *г* I и получают 1,1-дихлор-5-(циклогексенил-1′)-3-метилпентен-1-ин-4-ол-3, тетрагидропирановый эфир которого при кипячении 10 час. с KOH в 40 *мл* CH_3OH дает с общим выходом 12% 5-(циклогексенил-1′)-3-метилпентен-2-ин-4-овую к-ту, т. пл. 118—119° (из петр. эф.), $\lambda_{макс}$ 293 *мμ* (ε 16600). При стоянии в течение ночи $CH_2{=}CHMgBr$ (из 3,9 *г* Mg и 24 *г* C_2H_3Br) с 16 *г* I в тетрагидрофуране и разложении комплекса NH_4Cl получают 1,1-дихлор-3-метилпентадиен-1,4-ол-3 с выходом 80%, т. кип. 77—78°/13 *мм*, $n^{21}D$ 1,4982. Его тетрагидропирановый эфир (выход 98%, т. кип. 85—86°/0,8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4930) при 20 час. кипячении с KOH в CH_3OH дает 3-метилпентадиен-2,4-овую к-ту с выходом 52%, т. кип. 63—65°/0,08 *мм*, $\lambda_{макс}$ 248 *мμ* (ε 18000); S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 160° (из 50%-ного сп.). Так же из 24 *г* 1-бром-2-метилпропена-1, 3,9 *г* Mg и 16 *г* I получено 12 *г* 1,1-дихлор-3,5-диметилгексадиен-1,4-ола-3, т. кип. 85°/13 *мм*, который через тетрагидропирановый эфир дает 2,4 *г* 3,5-диметилгексадиен-2,4-овой к-ты, т. пл. 92° (из петр. эф.), $\lambda_{макс}$ 267 *мμ* (ε 13700). 84 *г* IV в 200 *мл* $CHCl_3$ за 1,5 часа при 10° поглощают 50 *г* Cl_2, при разгонке получают 35% 1,2-дихлор-3-метилбутен-1-ола-3, т. кип. 75—77°/20 *мм*, $n^{22}D$ 1,4820, из которого, как обычно, получен III, выход 70%, т. кип. 124°/13 *мм*, $n^{22}D$ 1,4820. Из 22 *г* III при 40 час. кипячении с 35 *г* KOH в 150 *мл* CH_3OH получают II и 55% III, который после дополнительного кипячения с 35 *г* KOH (20 час.) вновь дает II. Общий выход II 47%. И. Котляревский

28670. **Изучение использования малеинового ангидрида в качестве исходного вещества. III. Синтез алкенилянтарных кислот из монохлорированных парафинов и малеинового ангидрида и свойства их сложных эфиров. Я м а у т и, М а ц у д а, Х и р а т а** (Y a m a n c h i T a k e o, M a t s u d a S u m i o, H i r a t a M i c h i a k i), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 2, 185—187 (японск.)

Малеиновый ангидрид (I) нагревают при 180° в присутствии 1% $ZnCl_2$ с 1-хлор-*н*-додеканом (II) 26 час., с хлор-*н*-деканом (III), продуктом хлорирования додекана 49 час., и с монохлоралкилами (IV, V), полученными в результате хлорирования керосиновых фракций парафинистой аравийской нефти с т. кип.

195—205° и 205—215° 37 час. Образуются с отщеплением хлористого водорода ангидриды додецилянтарных к-т (VI и VII к-ты) и алкенилянтарных к-т (VIII, IX). Ангидриды VI — IX превращают в эфиры, некоторые из которых, особенно ди-*н*-октиловые эфиры VI и VII, могут быть использованы в качестве морозоустойчивых смазок (т-ра застывания ~ —50°). Из 40 *г* II и 20 *г* I получают диметиловый эфир VI, выход 45,1%, т. кип. 165—170°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4656, d_4^{20} 0,892. Из 102 *г* III и 50 *г* I получают дибутиловый эфир VII, выход 40%, т. кип. 198—200°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4559, d_4^{20} 0,938; дибутиловые эфиры VIII и IX получают с выходом 40%, т. кип. 175—195°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4659, d_4^{20} 0,968, и т. кип. 190—210°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4716, d_4^{20} 0,975. Приготовлены также эфиры алкенилянтарных к-т (приведены к-та, эфир, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}), VI, дибутиловый, 200—205/3, 1,4725, 0,905; VII, ди-*н*-октиловый, 255—257/3, 1,4599, 0,918; VIII, ди-*н*-октиловый, 215—235, 1,4680, 0,961; IX, ди-*н*-октиловый, 230—245/3, 1,4735, 0,936. Определены вязкости всех полученных эфиров при 38° и 99° и индексы вязкости по Дину — Девису и Хардману — Ниссану, а также т-ры застывания (~—50°). Через смесь 100 *г* лауринового спирта и 10 *г* $ZnCl_2$ при 120—130° пропускают HCl-газ 10 час., разгонкой выделяют I, выход 70%. *н*-Додекан, получают гидрированием смеси деценов, приготовленных дегидратацией лауринового спирта в присутствии H_3PO_4 над скелетным Ni. *н*-Додекан хлорируют при освещении 100-*вт* лампой и разгонкой выделяют III, выход 30%, т. кип. 102—103°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4422, d_4^{20} 0,871. Аналогично получают IV, т. кип. 68—85°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4458, d_4^{20} 0,869, и V, т. кип. 80—100°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4515, d_4^{20} 0,901. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 52312. Л. Яновская

28671. Дизамещение ацетоуксусного эфира в одну стадию при помощи гидрида натрия. Сандберг (Disubstitution of ethyl acetoacetate in one step by means of sodium hydride. Sandberg Rune), Acta chem. scand., 1957, 11, № 4, 748 (англ.)

Действием $BrCH_2COOC_2H_5$ осуществлено бисалкилирование ацетоуксусного эфира (I) в одну стадию при помощи NaH как металлирующего агента. 0,5 моля I в 150 *мл* C_6H_6 прибавляют 30 мин. к 1,2 моля NaH в 0,7 *л* C_6H_6 при перемешивании в атмосфере N_2, после прекращения выделения H_2 добавляют 2 часа в токе N_2 1,2 моля $BrCH_2COOC_2H_5$ в 75 *мл* C_6H_6 при кипении, кипятят 45 мин., выход $CH_3COC(CH_2COOC_2H_5)_2COOC_2H_5$ 77%, т. кип. 142—147°/1—1,2 *мм*; фенилгидразон, т. пл. 99—100,5°. Е. Цветков

28672. Цианоацетилен. II. Свойства цианоацетилена. III. Диеновая конденсация. IV. Технические пути синтеза и определение цианоацетилена. Мурахаси, Рютани, Сюто, Кавасаки (Murahashi Shunsuke, Ryutani Bunkitchi, Shuto Yasusuke), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 3, 324—333 (японск.)

II. В продолжение прошлой работы (см. сообщение I, РЖХим, 1957, 54295) изучены некоторые р-ции присоединения к цианоацетилену (I). 1 *г* I в 20 *мл* C_6H_6 экзотермически реагирует с р-ром 2,6 *г* пиперидина в 20 *мл* C_6H_6, образуется 2,7 *г* β-пиперидиноакрилонитрила (II), т. кип. 120—122°/1—2 *мм*, т. пл. 55,5—56° (из эф.-петр. эф.); пикрат, т. пл. 166° (из сп.). I так же реагирует с анилином, давая $C_6H_5NHCH{=}{=}CHCN$, т. пл. 104,7—105° (из эф.-петр. эф.), и $(C_6H_5NH)_2CHCH_2CN$, т. пл. 133,5—134,5° (из эф.-петр. эф.). При р-ции I с гидратом $C_6H_5NHCH_2CH_2NC_6H_5$ (ацетон, обычная т-ра, ~ 12 час.) получен 2-цианоэтил-1,3-дифенилтетрагидроимидазол, выход 91%, т. пл. 191—192,5° (из ацетона). При действии на 1 *г* I 28%-ного NH_4OH получено 0,8 *г* β-аминоакрилонитрила (III), т. кип. 104°/1 *мм*. С гидразингидратом в эфирном р-ре I дает 1,2-*бис*-(β-циановинил)-гидразин, т. пл. 146,5—147°. С тиосемикарбазидом (метанол, обычная т-ра, 2—3 дня) I образует β-тиосемикарбазидоакрилонитрил, выход 56%, т. пл. 147° (из сп.). При добавлении по каплям р-ра 1 *г* I в 5 *мл* эфира к охлажд. р-ру 2,2 *г* тиофенола (IV) в 10 *мл* эфира и 0,25 *мл* р-ра 0,01 *г* Na в метаноле, перемешивании 1 час при охлаждении и 5 час. при 20° получают β-тиофеноксиакрилонитрил (V), выход 76%, т. кип. 137°/3 *мм*, $n^{15}D$ 1,6190; в тех же условиях при избытке IV наряду с 1,7 *г* V образуется 1,7 *г* $(C_6H_5S)_2CHCH_2CN$, т. кип. 201°/1 *мм*, $n^{15}D$ 1,6312. Из 1 *г* I и 3,7 *г* фенола в аналогичных условиях получают 2,3 *г* смеси β-феноксиакрилонитрила и $(C_6H_5O)_2CHCH_2CN$, т. кип. 127°/3 *мм*, из которой удалось выделить немного последнего, $n^{15}D$ 1,5573. При действии 2,4-динитрофенилгидразина II, III и V дают 2,4-динитрофенилгидразон $CHOCH_2CN$.

III. Из 3,5 *г* цианоацетилена (I) и 4,8 *г* дивинила (II) в результате диеновой конденсации при нагревании 6 час. до 150° в 25 *мл* C_6H_6 получают 2,5-дигидробензонитрила (III), выход 72,3%, т. кип. 90—91°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,5011, d_4^{23} 0,987. В аналогичных условиях с целью сравнения проведена конденсация II с другими филодиенами (даны филодиен, аддукт, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, *nD* (т-ра в °С)): этиловый эфир пропиоловой к-ты (IV), этиловый эфир 2,5-дигидробензойной к-ты, 78,7, 90/10, 1,4870 (20); акрилонитрил (V), Δ^3-тетрагидробензонитрил, 77, 85/20, 1,4740(22); этиловый эфир акриловой к-ты (VI), этиловый эфир Δ^3-тетрагидробензойной к-ты, 93, 3, 75/10, —. В аналогичных условиях изопрен (VII) и I дают 2,5-дигидро-*п*-толунитрил (VIII), выход 65%, т. кип. 85°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5011; для сравнения проводят конденсацию VII с другими филодиенами (даны филодиен, аддукт, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{22}D$): пропиоловая к-та, 2,5-дигидротолуиловая к-та, 77, т. пл. 189°; IV, этиловый эфир 2,5-дигидро-*п*-толуиловой к-ты, 80,6, 105—107/10, 1,4863; V, Δ^3-тетрагидро-*п*-толунитрил, 86,7, 95—97/10, 1,4722; VI, этиловый эфир Δ^3-тетрагидро-*п*-толуиловой к-ты, 89,4, 88/10, 1,4593. Конденсация I с циклопентадиеном (петр. эф., —10°, 12 час., 30°, 5 час.) привела к образованию бицикло-[2,1,2]-гептадиен-1,3-нитрила, выход 36,6%, т. кип. 85°/20 *мм*, $n^{18}D$ 1,5070. Омыление III кипячением (3 часа) с водн. КОН сопровождается передвижкой двойной связи и дает не 2,5-, а 2,3-дигидробензойную к-ту, выход 66,1%, т. пл. 97° (из сп.). Строение III подтверждено бромированием ($CHCl_3$, —20°), при котором получают 3,4-дибром-Δ^6-тетрагидробензонитрила, выход 95%, т. пл. 58° (из сп.), и дегидрированием в бензонитрил путем нагревания с S (200—210°, 1 час), выход 81,6%. Щел. омыление VIII также сопровождается передвижкой двойной связи и приводит к образованию 2,3-дигидротолуиловой к-ты, выход 86,2%, т. пл. 175°. VIII дегидрируют так же, как и III и получают *п*-толунитрил, который омыляют до *п*-толуиловой к-ты, а последнюю окисляют в терефталевую к-ту. При конденсации хлоропрена с I получают 4-хлор-2,5-дигидробензонитрил (IX), который дегидрирован в *п*-хлорбензонитрил (X), а последний омылен до *п*-хлорбензойной к-ты. При омылении IX, которое проходит со сдвигом двойной связи получают 4-хлор-2,3-дигидробензойную к-ту, т. пл. 217°. Приведены УФ-спектры (кривые) для IX, X, этилового эфира 4-хлор-2,5-дигидробензойной к-ты и этилового эфира 4-хлорбензойной к-ты и ИК-спектры (даны кривые) для IX и X.

IV. Рассмотрены возможные способы синтеза цианоацетилена (I) с точки зрения промышленного про-из-ва I. Наиболее привлекательными авторы считают схемы: 1) $CH{\equiv}CH + HCN \xrightarrow{O_2} I + H_2O$. 2) $CH{\equiv}CH +$

$+ NaCN \xrightarrow{CuSO_4} I + (Cu)_2(CN)_2$. Опыты авторов в этих направлениях пока не дали удовлетворительных результатов. Разработаны методы определения I осаждением титрованным $AgNO_3$ в тетрагидрофуране с последующим определением избытка $AgNO_3$ и р-цией с пиперидином (см. сообщение II) с последующим гидролизом β-пиперидиноакрилонитрила, связыванием образующегося β-цианацетальдегида $NaHSO_3$ и оттитровыванием избытка $NaHSO_3$ йодом. Л. Яновская

28673. **Некоторые алкиллевулинилгликоляты как пластификаторы.** Ясуда (Some alkyl levulinyl glycolates as plasticizers. Yasuda Heinosuke), J. Scient. Res. Inst., 1957, 51, June, 86—90 (англ.)

Алкиллевулинилгликоляты (I) типа $CH_3COCH_2CH_2$-$COOCH_2COOR$ синтезируются конденсацией K- или Na-левулинатов (II) с алкилмонохлорацетатами (III) в кипящих спиртах ROH. Нагреванием 0,1 моля II с 0,1 моля III в 50 *мл* ROH за 3 часа получены I [даны R, т-ра р-ции в °C, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C 2,4-динитрофенилгидразона (ДНФГ) (из C_5H_5N и CH_3OH), т. пл. в °C семикарбазона (из CH_3OH)]: CH_3 (IV), 64—66, 12,8, 147—149/13, 99—101 (разл.; продукт отщепления CH_3OH от ДНФГ), 119—120; C_2H_5, 77—79, 49,2, 108—111/5, 118—119, —; *н*-C_3H_7, 96—98, 50,5, 140—146/8, 77—78, —; *изо*-C_3H_7, 81—83, 41, 152—154/10, 85 ~ 86, —; *н*-C_4H_9, 116—118, 46, 173—183/12, —, 96—97; *изо*-C_4H_9, 107—109, 47,7, 163—173/9, —, 112—113; *изо*-C_5H_{11}, 129—131, 45,3, 161—176/12, —, 108—109; *н*-C_8H_{17}, 195—197, 32,8, 190—205/10, —, 100 ~ 101. С повышением т-ры р-ции I подвергаются алкоголизу. IV с 2,4-динитрофенилгидразином в CH_3OH с конц. H_2SO_4 образует ДНФГ метиллевулината, т. пл. 139—140°.

Е. Домнина

28674. **Различные реакции органических оснований с 1,1,1-тринитроэтаном и 1-галоид-1,1-динитроэтанами. 1,1-динитроэтен в качестве промежуточного продукта.** Зелдин, Шектер (Various reactions of organic bases with 1,1,1-trinitroethane and 1-halo-1,1-dinitroethanes. 1,1-dinitroethene as a reaction intermediate. Zeldin Lawrence, Shechter Harold), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 17, 4708—4716 (англ.)

Основания реагируют с 1,1,1-тринитроэтаном (I) по двум направлениям: А — нуклеофильная атака по одной из NO_2-групп I, приводящая к образованию $^-NO_2$=$=C(NO_2)CH_3$, Б — взаимодействие основания с β-атомом водорода I, приводящее к выделению HNO_2 и образованию $[H_2C=C(NO_2)_2]$, дающего при р-ции с основаниями β-замещ. производные 1,1-динитроэтана. По способу А с I реагируют $(CH_3)_2C=NO_2^-K^+$ (II), CH_3-$COCH^-(K^+)COCH_3$ (III), *н*-$C_4H_9S^-K^+$ (IV) и *н*-C_4H_9Li (V). По способу Б с I реагируют $(C_2H_5OOC)_2C^-HK^+$ (VI), $(NH_2)_2C=NH$ (VII), пиперидин (VIII), $(C_2H_5)_3N$ и $(CH_3)_3N$ (IX), образуя соответственно $(C_2H_5OOC)_2$-$CHCH_2C(NO_2)_2^-K^+$ (X), $(H_2N)_2C=N^+HCH_2C(NO_2)_2^- \rightleftarrows$ $\rightleftarrows H_2NC(=NH)N^+H_2CH_2C(NO_2^-)_2$ (XI), 1,1-динитро-2-пиперидиноэтан (XII), $(C_2H_5)_3N^+CH_2C(NO_2)_2^-$, $(CH_3)_3N^+CH_2C(NO_2^-)_2$ (XIII). Строение XI, XII и XIII подтверждено УФ-спектрами. Обменной р-цией XIII с VII и VIII получают XI и XII, что также служит доказательством их строения. VIII с 1-бром-1,1-динитроэтаном (XIV) или с 1-хлор-1,1-динитроэтаном (XV) реагирует по способу А, образуя VIII-соль 1,1-динитроэтана (XVI) и соответственно VIII · HBr и VIII · HCl. Аналогично реагирует $(C_2H_5OOC)_2CH^-Na$ с XIV, образуя $Na^+O_2N^-=C(NO_2)CH_3$ (XVII), 1,1-динитроэтан (XVIII), $[(C_2H_5OOC)_2CH]_2$ (XIX) и $[(C_2H_5OOC)_2C=]_2$ (XX). Если вместо 2 *экв* XIV берут 1 *экв*, то получают XVII, XVIII (выход 48% вместо 15,7%), $BrCH(COOC_2H_5)_2$, XX (выход 57% вместо 3,4%) и $CH_2(COOC_2H_5)_2$ (XXI), выход 24%. К р-ру II в абс. спирте [из 0,2 моля C_2H_5OK и 0,2 моля $(CH_3)_2CHNO_2$] прибавляют р-р 7,6 *г* I в 50 *мл* абс. спирта, перемешивают (2 часа, 0°), получают $[(CH_3)_2CNO_2]_2$, выход 87%, т. пл. 210—212° (из CH_3OH), KNO_2 и $K^+O_2^-N=C(NO_2)CH_3$ (XXII), выход 68%, т. пл. 153° (разл.; из воды); из XXII с $AgNO_3$ получают Ag-соль. В р-р III [из 0,3 моля C_2H_5OK и 0,3 моля $(CH_3CO)_2CH_2$ в 160 *мл* абс. спирта] прибавляют 0,1 моля I в 50 *мл* абс. спирта, кипятят 30 мин., перемешивают (14 час., 0°), выделяют XXII, выход 64,4%, KNO_2, выход 53,2%, и ~29 *г* неидентифицированного высокомолекулярного продукта. К спирт. р-ру IV (из 0,1 моля C_4H_9SH в 100 *мл* спирта и 0,1 моля C_2H_5OK) при 80—85° прибавляют (30 мин.) 0,05 моля I в 30 *мл* абс. спирта, охлаждают до 25°, перемешивают 14 час., прибавляют 400 *мл* эфира, из осадка после обработки выделяют XXII, выход 42,3%, из фильтрата выделяют $(C_4H_9S)_2$, выход 71,4%, т. кип. 88,5—89°/5,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4920, d_{20}^{20} 0,9464. Р-р 0,05 моля I в 60 *мл* абс. эфира прибавляют (2 часа) в атмосфере N_2 к р-ру 0,115 моля V в 100 *мл* эфира, через 8 час. добавляют 50 *мл* воды, подкисляют, отделяют эфир, остаток (после отгонки эфира) обрабатывают 0,139 моля KOH в 100 *мл* CH_3OH, получают XXII, выход 48%. В смесь 0,22 моля XXI и 0,22 моля C_2H_5OK в 400 *мл* абс. спирта при 78° прибавляют 0,1 моля I в 50 *мл* абс. спирта, поддерживая кипение реакционной смеси, перемешивают при 0—5°, фильтруют, получают 27,5 *г* соли, суспендируют ее в 100 *мл* воды и при 0°, прибавляют охлажд. до 0—3° водн. р-р мочевины и CH_3COOH (по 0,23 моля), экстрагируют эфиром, получают $(C_2H_5OOC)_2CHCH_2CH(NO_2)_2$ (XXIII), выход 36,3%, т. кип. 126—130°/1,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4498, d_{20}^{20} 1,280; 1,1 *г* сырой соли промывают 1 *мл* воды для удаления VI и KNO_2, выделяют 0,45 *г* X, растворяют в воде, прибавляют насыщ. р-р $AgNO_3$, получают 0,23 *г* Ag-соли. К 0,005 моля XXIII в 14 *мл* воды при 0—5° прибавляют р-р KOH (0,005 моля) и 1,3 *г* $CH_2=CHCOOCH_3$, перемешивают 2 часа при 0—5° и 18 час. при 25°, экстрагируют эфиром, к CH_3OOCCH_2-$CH_2C(NO_2)_2CH_2CH(COOC_2H_5)_2$ прибавляют 30 *мл* конц. HCl, нагревают до 135—140°, получают $(HOOCCH_2CH_2)_2$-$C(NO_2)_2$, выход 30%, т. пл. 138,5—140° (из воды). 0,07 моля карбоната гуанидина (XXIV) прибавляют к р-ру 0,12 моля C_2H_5ONa в 70 *мл* абс. спирта, перемешивают (30 мин., 0—5°), отделяют Na_2CO_3 и XXIV, к р-ру при 0—5° прибавляют (за 90 мин.) 0,05 моля I в 40 *мл* абс. спирта, перемешивают (10 час., 25—30°), охлаждают до 0°, получают XI, выход 84,8%, т. пл. > 196°; из фильтратов и промывных р-ров выделяют 0,22 *г* продукта, содержащего 30,8% XI. Фильтрат упаривают, получают 7,06 *г* нечистого нитрита гуанидина, выход 82,3%. 2,4 *г* XVIII прибавляют к суспензии 2,1 *г* XXIV в 20 *мл* CH_3OH, получают гуанидиниевую соль XVIII, выход 79%, т. пл. 97° (разл.; из CH_3OH). Р-р 16,5 *г* I в 60 *мл* абс. эфира прибавляют (30 мин.) к охлажд. р-ру 17,85 *г* VIII в 50 *мл* абс. эфира, перемешивают 2 часа, получают 30,9 *г* в-ва, выход 92%, прибавляют 30 *мл* воды, из нерастворившейся части выделяют XII, выход 65,6%, т. пл. 108—108,5° (разл.; из горячей воды), в фильтрате идентифицируют нитрит пиперидина. Из 0,58 *г* XII получают Ag-соль XII. К суспензии 1,44 *г* $O_2NCH=NO_2^-K^+$ в 7 *мл* воды и 40 *мл* эфира при 0° прибавляют 25 *мл* 0,5 н. H_2SO_4, эфирный слой отделяют и сейчас же прибавляют к водн. суспензии N-метилолпиперидина, полученной прибавлением 2 *г* 36%-ного HCHO к р-ру 1,2 *г* VIII в 3 *мл* воды при 0°, перемешивают при 0°, получают XII, выход 94%. 8,3 *г* I, 10,1 *г* $(C_2H_5)_3N$ и 120 *мл* C_6H_6 перемешивают при 27°, через 1,5 часа р-р кипятят 24 часа. Из верхнего слоя выделяют $(C_2H_5)_2NNO$, выход 83,3%, т. кип. 55—60°/11—14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4369—1,4380, d_{20}^{20} 0,961. При —80° готовят смесь 31 *г* I, 45,7 *г* X, 60 *мл* абс. спирта, 60 *мл* абс. эфира, которую выдерживают 4 дня при —13° (перемешивая), выделяют XIII,

выход 83%, т. пл. 92—92,5° [разл.; из воды (60°)]. Р-р 2,04 *г* $AgNO_3$ в 2 *мл* воды при 25° прибавляют к р-ру 1,06 *г* **XIII** в 12 *мл* воды, получают продукт присоединения $C_5H_{11}N_4O_7Ag$, выход 79,3%, т. пл. 107° (разл.; из воды, высаживанием абс. сп.). Р-р 1,1 *г* **XXIV** в 10 *мл* воды нейтрализуют водн. р-ром NaOH (0,012 моля), прибавляют р-р 1,77 *г* **XIII** в 15 *мл* воды, перемешивают (5 час., 40—45°), нагревают до 80° 3 часа, выделяют **XI**, выход 28%. К р-ру 0,885 *г* **XIII** в 13 *мл* воды при 50—60° прибавляют 0,85 *г* **VIII**, перемешивают (5 час. 50—60°), упаривают в вакууме, обрабатывают абс. спиртом, получают **XII**, выход 95,6%, т. пл. 110,5—111°. К охлажд. р-ру 17 *г* **VIII** в 60 *мл* эфира прибавляют (40 мин.) р-р 19,9 *г* **XIV** в 70 *мл* эфира, получают **XVI**, выход 64,3%, т. пл. 113—114° (из сп.). Из фильтрата выделяют **VIII** · HBr, выход 50%, т. пл. 240,5—241,5°. 1,1 *г* **VIII** прибавляют к р-ру 1,54 *г* **XVIII** в CH_3OH при 25°, добавляют эфир, выделяют **XVI**, выход 89%. К р-ру 17 *г* **VIII** в 100 *мл* эфира при 25° быстро прибавляют 15,5 *г* **XV**, через 2 дня отделяют 7,3 *г* продукта, содержащего 4,27 *г* **XVI** и 1,4 *г* **VIII** · HCl. Из фильтрата выделяют **XVI** и **VIII** · HCl, общий выход соответственно 48,3% и 21,2%. В р-р 15 *г* **XVIII** и 8,4 *г* KOH в 400 *мл* воды при 0—5° пропускают Cl_2, получают **XV**, выход 86%, т. кип. 59—61°/22 *мм*, $n^{20}D$ 1,4439, d_{20}^{20} 1,465. 0,1 моля **XIV** прибавляют (1 час) к р-ру 0,2 моля $(H_5C_2O_2C)_2CH{-}Na^+$ в 220 *мл* абс. спирта при 5—10°, перемешивают (20 час., 25°), выливают в 400 *мл* эфира, получают **XVII**, выход 68%, **XVIII**, выход 15,7%, **XIX**, выход 62,3%, т. пл. 74,5—76° (из абс. сп.), **XX**, выход 3,4%, т. пл. 46—48°. Действием Br_2 на р-р **XVII** получен **XIV**, выход 70—90%, т. кип. 49—50°/4,7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4757, d_{20}^{20} 1,831. Л. Иванова

28675. Реакция α-окисей с аммиаком, аминами и другими азотистыми соединениями. Малиновский М. С., Успехи химии, 1957, **26**, № 7, 801—823

Обзор. Описаны р-ции α-окисей с NH_3, аминами, HCN и HSCN. Разобраны р-ции глицидных окисей с азотистыми основаниями. Библ. 186 назв. М. Линькова

28676. Синтез 6-этил-8-меркаптооктановой кислоты и ее гомологов. Брокман, Фабио (Syntheses of 6-ethyl-8-mercaptoöctanoic acid and its homologs. Brockman John A., Jr, Fabio Paul F.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 18, 5027—5029 (англ.)

Для исследования бактериостатич. активности 6-этил-8-меркаптооктановая к-та и ее гомологи синтезированы следующими р-циями: $R'OOC(CH_2)_nCOCl$ (**I**) $\xrightarrow{R_2Cd}$ $R'OOC(CH_2)_nCOR$ (**II**) $\xrightarrow{CNCH_2COOH}$ $R'OOC(CH_2)_n{-}CR{=}CHCN$ (**III**) $\xrightarrow{H_2}$ $R'OOC(CH_2)_nCHRCH_2CN$ (**IV**) $\xrightarrow{CoS_x,\ S,\ H_2}$ $R'OOC(CH_2)_nCHRCH_2CH_2SH$ (**V**) → $HOOC(CH_2)_nCHRCH_2CH_2SH$ (**VI**). **I** получены действием $SOCl_2$ на полуэфиры. **II** ($R = R' = CH_3$, $n = 4$) получен 10 час. кипячением 5,37 моля 6-кетогептановой к-ты с 2,2 *л* CH_3OH и 22 *мл* H_2SO_4. Остальные **II** получены по методу Кэйзона и Праута (Синтезы органич. препаратов. М., Изд-во ин. лит., 1949, сб. 4, 314). **III** ($R = R' = CH_3$, $n = 4$) получен кипячением 24 часа 634 *г* **II** ($R = R' = CH_3$, $n = 4$), 306 *г* $NCCH_2COOH$ 11,5 *г* CH_3COONH_4, 300 *мл* C_6H_6 с одновременным отделением воды, отгонкой р-рителя и декарбоксилированием при 150—170°; также получают и другие **III**. При гидрировании **III** в спирте над 10%-ным Pd/C (2—3 *ат*, 2—48 час.) получают **IV**. Для синтеза **V** (напр., $R = R' = CH_3$, $n = 4$) смесь 47,8 *г* S, 135 *г* **IV** ($R = R' = CH_3$, $n = 4$) и 280 *мл* CH_3COOH гидрируют (200°, 8 час., 80—110° *ат*) с CoS_x из 95,2 *г* $CoCl_2 \cdot 6H_2O$; после отгонки CH_3COOH от фильтрата остаток кипятят 4,5 часа с 540 *мл* CH_3OH и 25 *мл* конц. H_2SO_4, выливают в воду и продукт экстрагируют эфиром. При кипячении 2 часа **V** с 6—8 н. KOH в 10—40%-ном спирте получают **VI**. Синтезированы следующие в-ва (приводятся R, R′, *n*, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d^{20}): **II**, CH_3, CH_3, 4, 79,1, 120/14,2, 1,4312, 1,006; **II**, *н*-C_3H_7, CH_3, 4, 90, 2, 137/14,8, 1,4350, 0,976; **II**, *н*-C_4H_9, CH_3, 4, 84,9, 149/13,5, 1,4377, 0,960; **II**, *изо*-C_4H_9, CH_3, 4, 31,5, 140/13,7, 1,4343, 0, 962; **II**, C_2H_5, CH_3, 2, 35,0, 123/51, 1,4247, 1,027; **II**, C_2H_5, CH_3, 4, 81,8, 125—131/14, 1,4337; —; **II**, C_2H_5; CH_3, 3, 84,2, 108—119/12,3, 1,4308—1,4327, —; **II**, C_2H_5, C_2H_5, 5, 52,7, 145—161/15, 1,4352—1,4377, —; **II**, C_2H_5, C_2H_5, 6, 37,8, 159—169/13—15, 1 4380—1,4387, —; **III**, CH_3, CH_3, 4, 73,3, 153/10, 1,4604, 0,998; **III**, C_2H_5, CH_3, 4, 62,2, 102/0,05, 1,4612, 0,983; **III**, *н*-C_3H_7, CH_3, 4, 70,3, 142/3,25, 1,4601, 0,970; **III**, *н*-C_4H_9, CH_3, 4, 71,5, 152/3,2, 1,4602, 0,959; **III**, *изо*-C_4H_9, CH_3, 4, 22,2, 143/2,9, 1,4588, 0,954; **III**, C_2H_5, CH_3, 2, 34,9, 130/5,9, 1,4600, 1,019; **III**, C_2H_5, CH_3, 3, 58,9, 130/4,4, 1,4601, 1,006; **III**, C_2H_5, C_2H_5, 5, 60,4, 152/3,0, 1,4579, 0,957; **III**, C_2H_5, C_2H_5, 6, 57,8, 157/2,3, 1,4582, 0,955; **IV**, CH_3, CH_3, 4, 87,2, 152/10,5, 1,4410, 0,972; **IV**, C_2H_5, CH_3, 4, 77,0, 141/4,6, 1,4458, 0,967; **IV**, *н*-C_3H_7, CH_3, 4, 69,7, 141/3, 1,4468, 0,951; **IV**, *н*-C_4H_9, CH_3, 4, 64,0, 149/2,9, 1,4498, 0,948; **IV**, *изо*-C_4H_9, CH_3, 4, 40. 144/2,8, 1,4542, 0,949; **IV**, C_2H_5, CH_3, 2, 44, 145/15,4, 1,4422, 0,994; **IV**, C_2H_5, CH_3, 3, 70,5, 164/20,3, 1,4437, 0,979; **IV**, C_2H_5, C_2H_5, 5, 54,3, 152/3,3, 1,4470, 0,947; **IV**, C_2H_5, C_2H_5, 6, 63,4, 153/2,5, 1,4499, 0,944; **V**, CH_3, CH_3, 4, 56,2, 155/20, 1,4663, 0,976, **V**, C_2H_5, CH_3, 4, 63,4, 148/10, 1,4697, 0,975; **V**, *н*-C_3H_7, CH_3, 4, 63,0, 160/10,5, 1,4678, 0,966; **V**, *н*-C_4H_9, CH_3, 4, 64,5, 163/7,7, 1,4690, 0,958; **V**, *изо*-C_4H_9, CH_3 4, 16,0, 170/16, 1,4673, 0,959; **V**, C_2H_5, CH_3, 2, 32,4, 138—141/21, 1,4551—1,4648, —; **V**, C_2H_5, CH_3, 3, 57,5, 147/15,5, 1,4699, 0,992; **V**, C_2H_5, C_2H_5, 5, 50, 163—164/7,5, 1,4651—1,4617, —; **V**, C_2H_5, C_2H_5, 6, 43, 176—181/10,5, 1,4628—1,4658; **VI**, CH_3, 4, 81,3, 116/0,14, 1,4802; 1,016; **VI**, C_2H_5, 4, 75,3, 133/0,09, 1,4813, 1,013; **VI**, *н*-C_3H_7, 4, 54,6, 140/0,08, 1,4809, 0,995; **VI**, н-C_4H_9, 4, 74,4, 141/0,1, 1,4810, 0,988; **VI**, *изо*-C_4H_9, 4, 60,5, 173/1,0, 1,4810, 0,987; **VI**, C_2H_5, 2, 52,2, 107/0,05, 1,4839, 1,044; **VI**, C_2H_5, 3, 74,6, 148/0,85, 1,4842, 1,031; **VI**, C_2H_5, 5, 54,8, 142/0,05, 1,4823, 1,004; **VI**, C_2H_5, 6, 37,2, 145/0,04, 1,4812, 0,993.

И. Котляревский

28677. Расщепление (±)-*транс*-3-(*транс*-2′-карбоксипропенил)-2,2-диметилциклопропанкарбоновой-1 кислоты. Иноуэ, Оно (Resolution of (±)-*trans*-3-(*trans*-2-′carboxypropenyl)- 2,2 -dimethylcyclopropane-1-carboxylic acid. Inouye Yuzo, Ohno Minoru), Bull. Agric. Chem. Soc. Japan, 1957, **21**, № 4, 265 (англ.)

Ранее (РЖХим, 1957, 19081) расщеплением (±)-*транс*-3-(*транс*-2′-карбоксипропенил) -2,2-диметилциклопропанкарбоновой-1 к-ты [(±)-**I**] с помощью (−)-α-фенилэтиламина [(−)-**II**] выделена (+)-**I**, т. пл. 163—164°, $[\alpha]^{11}D$ +70,9°. Объединенные фильтраты от соли (+)-**I** с (−)-**II** упаривают, разлагают разб. H_2SO_4 и экстрагируют. К кипящему р-ру 3,4 *г* выделенной к-ты и 80 *мл* CH_3OH прибавляют 2,1 *г* (+)-**II** в 15 *мл* CH_3OH, оставляют на 12 час. и отфильтровывают постепенно выпадающую соль (−)-**I** с (+)-**II**, выход 0,6 *г*, т. пл. 223—224°, $[\alpha]^{11}D$ −28,0° (*c* 1,1; CH_3OH). Разложением 0,5 *г* этой соли разб. H_2SO_4 получают (−)-**I**, выход 0,26 *г*, т. пл. 163—164°, $[\alpha]^{11}D$ −70,5° (*c*, 1,0; сп.); ди-*п*-фенилфенациловый эфир, т. пл. 151—152°, $[\alpha]^{11}D$ −123,0° (*c* 0,91; хлф.). Л. Хейфиц

28678. О получении 2,2-диметил-3-(1′-оксиэтил)-1-(2′-оксиэтил)-циклобутана. Арисп, Баргебур (Sur l'obtention du diméthyl-2,2-[hydroxy-1′-éthyl]-3 (hydroxy-2′ éthyl)-1 cyclobytane. Harispe Marcelle, m-me, Bargeboer Aline, m-lle), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 18, 1550—1552 (франц.)

При восстановлении пиноновой к-ты (**I**) и ее эфиров $LiAlH_4$ получен 2,2-диметил-3-(1′-оксиэтил)-1-(2′-оксиэтил)-циклобутан, выход (при восстановлении этилово-

го эфира *d*-I) 92%, т. кип. 128—129°/3 *мм*, 153—154°/10 *мм*, 170—171°/20 *мм*, $n^{18}D$ 1,475; диацетат, т. кип. 145°/16 *мм*, $n^{23}D$ 1,445. Восстановление свободной I происходит труднее вследствие образования больших кол-в трудно растворимого промежуточного продукта р-ции — пиноловой к-ты, выход 60%, т. пл. 114°. При восстановлении $LiAlH_4$ 3-оксипинанона-2 получен 2,3-диоксипинан, выход колич., т. пл. 170,5° (из хлф.)

В. Андреев

28679. **Образование четырехчленного цикла при присоединении малеинового ангидрида к алленам.** Альдер, Аккерман (Über die Bildung von viergliedrigen Ringen bei der Addition von Maleinsäure — anhydrid an Allene. Alder Kurt, Ackermann Otto), Chem. Ber., 1957, **90**, № 9, 1697—1709 (нем.)

При взаимодействии $C_2H_5CH{=}C{=}CH_2$ (I) с малеиновым ангидридом (II) в C_6H_6 (50 час., 145—150°) кроме диангидрида (III) (R = CH_3, R′ = H) [выход 5%, т. пл. 216° (из этилацетата)] получается с выходом 47% смесь, состоящая из аддуктов с молярным соотношением I и II 1 : 1, обработкой которой CH_3OH в присутствии H_2SO_4 с последующей разгонкой на колонке выделены диметиловый эфир 1-этил-2-метиленциклобутандикарбоновой-3,4 к-ты (IV-к-та) (выход ~25%, т. кип. 120°/7—8 *мм*), диметиловый эфир 1-пропилиденциклобутандикарбоновой-2,3 к-ты (V-к-та) (выход 52%, т. кип. 126°/7—8 *мм*), диметиловый эфир пентин-2-илянтарной к-ты (VI-к-та) выход ~17%, т. кип. 128°/7—8 *мм*), диметиловый эфир 1-этилпропин-2-ил-1-янтарной к-ты (VII), выход ~5%, т. кип. 122°/7—8 *мм*. III (R = CH_3, R′ = H) получается из I и II через промежуточное образование ангидрида пентадиен-1,3-ил-2-янтарной к-ты и последующим его взаимодействием с II по схеме диенового синтеза. Аналогично из $(CH_3)_2C{=}C{=}CH_2$ (VIII) и II получен ангидрид 1-изопропилиденциклобутандикарбоновой-2,3- к-ты (IX) (т. кип. 81°/0,02 *мм*) и III (R = H, R′ = CH_3) [выход 15%, т. пл. 173—174° (из этилацетата)], который получается из VIII и II через промежуточное образование ангидрида 3-метилбутадиен-1,3-ил-2-янтарной к-ты и последующим его взаимодействием с II по схеме диенового синтеза. Аналогично из $CH_3CH{=}C{=}CHCH_3$ и II получен ангидрид 3-этилиден-4-метилциклобутандикарбоновой-1,2 к-ты (X), выход 60%, т. кип. 148°/14 *мм*. Из $CH_2{=}C{=}CH_2$ и II при 160—170° наряду с аддуктом, описанным ранее (РЖХим, 1955, 21136), образуется смесь ангидрида пропин-2-илянтарной к-ты и ангидрида метиленциклобутандикарбоновой-1,2 к-ты, которая при действии CH_3OH и H_2SO_4 превращается в смесь соответствующих эфиров с т. кип. 115—118°/10 *мм*; из этой смеси после гидрирования над Pt (из PtO_2) и последующей разгонки на колонке выделены диметиловый эфир *н*-пропилянтарной к-ты (XI-к-та) (т. кип. 100—102°/10 *мм*) и диметиловый эфир 1-метилциклобутандикарбоновой-2,3 к-ты, т. кип. 107—108°/10 *мм*. Тетрафенилаллен и 1,1-дифенил-3,3-*бис*-(*n*-метоксифенил)-аллен, реагируя с II по типу α-фенилстирола, образуют аддукты очень легко и с хорошим выходом. Строение ангидрида IV доказано образованием при его озонолизе CH_2O и α-этилтрикарбаллиловой к-ты [т. пл. 152° (из этилацетата)], гидрированием диметилового эфира IV над Pt (из PtO_2) в диметиловый эфир 1-метил-2-этилциклобутандикарбоновой-3,4 к-ты (т. кип. 126°/13 *мм*), а также данными ИК-спектра. Строение ангидрида V доказано образованием при его озонолизе C_2H_5CHO и трикарбаллиловой к-ты (XII), гидрированием диметилового эфира V над Pt (из PtO_2) в диметиловый эфир 1-пропилциклобутандикарбоновой-2,3 к-ты (XIII) (т. кип. 129°/13 *мм*), а также следующими превращениями. Восстановлением XIII $LiAlH_4$ получен 1-пропил-2,3-ди-(оксиметил)-циклобутан (выход 90%, т. кип. 106°/0,01 *мм*), который действием PBr_3 превращен в 1-пропил-2,3-ди-(бромметил)-циклобутан (выход 85%, т. кип. 92°/0,02 *мм*); последний с $(CH_3)_3N$ в CH_3OH (24 часа при 85°) переходит с выходом 91% в дибромметилат 1-пропил-2,3-ди-(диметиламинометил)-циклобутана, превращаемый затем действием Ag_2O в соответствующее четвертичное диаммониевое основание, образующее при 145° и 140—160 *мм* (2 часа) с выходом 55% 1-пропил-2,3-диметиленциклобутан, при озонолизе которого получается XI. Строение ангидрида VI доказано гидрированием диметилового эфира VI над Pt в диметиловый эфир *н*-амилянтарной к-ты, т. кип. 120°/8 *мм*. Строение III (R = CH_3, R′ = H) доказано превращением его действием CH_3OH и H_2SO_4 в диметиловый эфир (5-метил-3,4-дикарбметоксифенил)-янтарной к-ты, которую без выделения окисляли HNO_3 в 1,2,3,5-бензолтетракарбоновую к-ту, идентифицированную в виде ее тетраметилового эфира с т. пл. 109°. Строение IX доказано образованием при его озонолизе ацетона и XII, а строение III (R = H, R′ = CH_3) — его этерификацией CH_3OH в присутствии H_2SO_4 с последующим окислением HNO_3 в 1,2,4,5-бензолтетракарбоновую к-ту, идентифицированную в виде его тетраметилового эфира с т. пл. 142°. Строение X доказано образованием при его озонолизе α-метилтрикарбаллиловой к-ты, т. пл. 181° (из этилацетата). Гидрирование X над Pt (присоединение 2 молей H_2) и последующая этерификация действием CH_3OH и H_2SO_4 приводят к эфиру $C_{11}H_{18}O_4$, т. кип. 126°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4509. Строение VII приписывается на основании данных ИК-спектра. Приведены ИК-спектры I, ангидрида IV и VII. В. Дашунин

28680. **Дифенилдиметиленциклобутен.** Бломкуист, Мейнуолд (Diphenyldimethylenecyclobutene. Blomquist A. T., Meinwald Yvonne C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 19, 5317—5318 (англ.)

Дифенилдиметиленциклобутен (I) синтезирован следующим образом. Диэтиловый эфир β-труксиновой к-ты восстанавливают $LiAlH_4$ в соответствующий гликоль, т. пл. 110—111°, который с PBr_3 переводят в дибромид, т. пл. 95,5—96,5°, дающий при кипячении с 1 *экв* N-бромсукцинимида в CCl_4 трибромсоединение (II), т. пл. 105—105,5° (разл.). II при обработке избытком $(CH_3)_3N$ при 50° дает две бисчетвертичные аммониевые соли, отличающиеся положением двойной связи в циклобутановом кольце; эти соли были разделены за счет различной растворимости в CH_2Cl_2: более растворимая соль, т. пл. 185—187° (разл.; из воды), менее растворимая соль, т. пл. 200—202° (разл.); дипикрат, т. пл. 228—230° (разл.). Обе соли после расщепления по Гофману при 120—140°/0,5 *мм* дают I, т. пл. 44—45° (после сублимирования при 40°/0,3 *мм*), который очень легко полимеризуется и может быть сохранен несколько дней только при 0° в атмосфере N_2. При озонолизе I дает CH_2O, над Pt (из PtO_2) присоединяет одновременно 3 моля H_2 и быстро реагирует с 2 молями Br_2, давая тетрабромид (III), т. пл. 118—119° (присоединение Br_2 идет по метиленовым группам). Приведены УФ- и ИК-спектры I и III. Л. Хейфиц

28681. **Метилирование циклопентанонов.** Го, Жермен, Конья (Sur la méthylation des cyclopentanones. Gault François G., Germain Jean E., Conia Jean-Maris), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 8—9, 1064—1069 (франц.)

При действии 2—2,2 моля $(CH_3)_2SO_4$ и *трет*-$C_5H_{11}ONa$ на 1 моль циклопентанона (I) наряду с циклопентилиденциклопентаноном с выходом 52—63% об-

разуется смесь, содержащая 32% I и 2-метилциклопентанона (II), 51% 2,2-диметилциклопентанона (III) и 17% 2,5-диметилциклопентанона (IV), 2,2,5-триметилциклопентанона (V) и 2,2,5,5-тетраметилциклопентанона (VI). Аналогично при действии 3,3 моля $(CH_3)_2SO_4$ и *трет*-$C_5H_{11}ONa$ на 1 моль I или 1,5—2 молей $(CH_3)_2SO_4$ и *трет*-$C_5H_{11}ONa$ на смесь диметилциклопентанонов получена смесь, т. кип. 143—155°, разделить которую разгонкой не удалось. После обработки этой смеси C_6H_5COCl в присутствии *трет*-$C_5H_{11}ONa$ выделен VI (наряду с небольшим кол-вом бензоильных производных III — V), а при восстановлении по Хуан-Минлону образуется смесь, состоящая в основном из 1,1- и 1,3-диметилциклопентанов, а также из 1,1,3-триметилциклопентана (VII) и, по-видимому, 1,1,3,3-тетраметилциклопентана. Действием 2,2—3 молей $(CH_3)_2SO_4$ и *трет*-$C_5H_{11}ONa$ на 1 моль 3-метилциклопентанона (VIII) получена с выходом 55—73% смесь, состоящая на 24% из 2,3,5-триметилциклопентанона, на 30% из 2,2,3-триметилциклопентанона и на 46% из 2,2,4-триметилциклопентанона. Восстановление этой смеси по Хуан-Минлону приводит в основном к VII и 1,1,2-триметилциклопентану. К смеси $(CH_3)_2SO_4$ и I добавляют 2 н. р-р *трет*-$C_5H_{11}ONa$ в C_6H_6, промывают водой, разгоняют. Фракцию, т. кип. 135—148°, обрабатывают р-ром $NaHSO_3$, бисульфитное соединение отделяют, разлагают. Разгонкой выделяют I и II. Остаток, не вступивший в р-цию с $NaHSO_3$, обрабатывают $HCOOC_2H_5$ в присутствии CH_3ONa, отделяют непрореагировавший кетон, оксиметиленовое производное разлагают кипячением с 5%-ным р-ром соды, выделяют III, т. кип. 143°, $n^{20}D$ 1,4332. Из непрореагировавшего кетона через семикарбазон выделяют IV, т. кип. 149°, $n^{20}D$ 1,4310. Аналогичным путем производят разделение смеси метилциклопентанонов при метилировании VIII. Полученные результаты подтверждены данными газовой хроматографии. В. Дашунин

28682. Виниловые соединения в диеновом синтезе. 1. Взаимодействие некоторых простых виниловых эфиров с циклопентадиеном и гексахлорциклопентадиеном. Шостаковский М. Ф., Богданова А. В., Ушакова Т. М., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 10, 1245—1249

Изучено взаимодействие циклопентадиена (I) и гексахлорциклопентадиена (II) по Дильсу — Альдеру с винилбутиловым (III), винилфениловым (IV) и винилциклогексиловым (V) эфирами. I с III (2 : 1) (14 час., 190—200°) дает 2-бутоксибицикло[2,1,2]гептен-5 (VI) (т. кип. 46—47°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4621, d_4^{20} 0,9189) и 1,4,5,8-диэндометилен-2-бутокси- 1,2,3,4,4а,5,8,8а-октагидронафталин, т. кип. 119—120°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4948, d_4^{20} 0,9927. Аналогично из I и IV получают 2-феноксибицикло-[2,1,2]-гептен-5 (VII) (выход 70,1%, т. кип. 114—114,5°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5500, d_4^{20} 1,0732) и 1,4,5,8-диэндометилен-2-фенокси-1,2,3,4,4а,5,8,8а-октагидронафталин, т. кип. 172—173°/4 мм; из I и V получают 2-циклогексоксибицикло-[2,1,2]-гептен-5 (выход 52,8%, т. кип. 105—107°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4882, d_4^{20} 0,9759) и 1,4,5,8-диэндометилен-2-циклогексокси- 1,2,3,4,4а,5,8,8а -октагидронафталин, выход 21%, т. кип. 111—112°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5070, d_4^{20} 1,0122. Взаимодействием VI в II получен 1,4,5,8-диэндометилен-2-бутокси-5,6,7,8,9,9- гексахлор-1,2,3,4,4а,5,8,8а-октагидронафталин (выход 44%, т. кип. 198—198,5°/2 *мм*), а из VII с II — 1,4,5 8-диэндометилен-2-фенокси-5,6,7,8,9,9- гексахлор-1,2,3,4,4а,5,8,8а-октагидронафталин, выход 96,2%, т. кип. 225—227°/2 *мм*. При взаимодействии I и его димера с II получены соответственно 4,7-эндометилен-4,5,6,7,8,8-гексахлор- 5,6 -дигидроинден, т. пл. 153—154° (из CH_3OH), и 1,4,5,8-диэндометилен-5,6,7,8,9,9-гексахлор- 2,3-циклопентен-1,2,3,4,4а,5,8,8а-октагидронафталин, т. пл. 155,5—156,5° (из ацетона). В. Бархаш

28683. Восстановление нитропарафинов при алкилировании. I. Алкилирование солями триалкилоксония. Донарума (Reduction of nitroparaffins by alkylation. I. Alkylation with trialkyl oxonium salts. Donaruma L. Guy), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 9, 1024—1029 (англ.)

При алкилировании Na- и K-солей ациформ нитропарафинов оксониевыми солями происходит восстановление нитропарафинов до соответствующих оксимов; в качестве побочных продуктов образуются *о*-алкиловые эфиры оксимов. Взаимодействие 0,2 моля нитроциклогексана (I) в водн. р-ре NaOH с 0,2 моля $(C_2H_5)_3O^+BF_4^-$ (II) при 50—60° приводит к оксиму циклогексанона (III) (выход 74%) и *о*-этиловому эфиру III (IV), выход 19%, т. кип. 60°/10 *мм*. Выход IV повышается с увеличением кол-ва II и избытка NaOH. При алкилировании Na-соли I с помощью $(C_2H_5)_3O^+$-$FeCl_4^-$ и $(C_2H_5)_3O^+AlCl_4$ получают III (выход 17 и 7% соответственно) и IV, выход 10% в обоих случаях. Na- и K-соли I с $(CH_3)_3O^+BF_4^-$ (V) дают III (выход 66 и 31% соответственно) и *о*-метиловый эфир III (VI), выход 13 и 21% соответственно. Строение VI подтверждено ИК-спектром и встречным синтезом из III и $(CH_3)_2SO_4$ или из III и хлоргидрата метоксиамина. Обработка VI горячей конц. H_2SO_4 приводит к ε-капролактаму, выход 68%. Аналогично взаимодействием Na-соли нитроциклопентана с II и V получают оксим циклопентанона (VII) (выходы 86 и 42% соответственно) и с незначительным выходом *о*-этиловый и соответственно *о*-метиловый эфир VII. Na-соль 2-нитропропана с II дает с выходом 20% оксим ацетона. II получен по Мейервейну из эпихлоргидрина (VIII) и $(C_2H_5)_2OBF_3$ (J. prakt. Chem., 1940, 154, 83). Образующийся при этом борный эфир, $[C_2H_5OCH_2CH(CH_2Cl)O]_3B$, действием Na_2CO_3 переводился в 1-хлор-2-окси-3-этоксипропан (т. кип. 73°/14 *мм*), который при обработке NaOH дает эпитилин $C_2H_5OCH_2CHOCH_2$ (IX), используемый автором для получения II вместо VIII; выход II при применении IX 80%. Н. Кологринова

28648. О «комплексоне-IV» и его аналогах. Яшунский В. Г., Щукина М. Н., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 5, 662—663

Показано, что 1,2-диаминоциклогексан-N,N′-тетрауксусная к-та («комплексон-IV») (I) имеет *транс*-строение, а не *цис*-строение, как принималось ранее (Schwarzenbach G., Ackerman H., Helv. chim. acta, 1949, 32, 1682). Исходя из диметилфталата (II) с использованием р-ции Курциуса, синтезированы *цис*- и *транс*-1,2-диаминоциклогексаны (*цис*-III и *транс*-III). Гидрированием II над скелетным Ni приготовлены диметиловые эфиры *цис*- и *транс*-гексагидрофталевых к-т (*цис*-IV и *транс*-IV — эфиры, *цис*-V и *транс*-V — к-ты), которые при нагревании с гидразингидратом (VI) без р-рителя при 120—130° превращались в дигидразид *транс*-V (VII), т. пл. 229—231° (из воды); последний расщеплением по Курциусу превращен в *транс*-III, т. кип. 185—187° [дихлоргидрат (ДХГ), т. пл. 323—326° (разл.); диацетильное производное, т. пл. 263—264°; дибензоильное производное (ДБП), т. пл. 340—343°; дибензолсульфонильное производное (ДБСП), т. пл. 153—155°], идентичный с *транс*-III, полученным восстановлением диоксима циклогександиона. *Цис*-IV с VI при ~20° в CH_3OH дает дигидразид *цис*-V, т. пл. 123—124,5°, который при нагревании выше т-ры плавления изомеризуется в VII, а при расщеплении по Курциусу дает *цис*-III, т. кип. 92—93°/18 *мм*, т. заст. ~20°; ДХГ, т. пл. 307—310°; дипикрат, т. пл. 260° (разл.); ДБП, т. пл. 186,5—187°; ДБСП, т. пл. 165—166°; гексагидроимидазолон (получен взаимодействием с $COCl_2$), т. пл. 147—148°. *Цис*-III синтезирован также непосредственно из *цис*-V по р-ции Шмидта. При взаи-

модействии *цис*-III с $ClCH_2COOH$ ожидаемый I не образуется, а *транс*-III с $ClCH_2COOH$ дает I. Для изучения влияния строения комплексонов на комплексообразующую способность (КС) конденсацией соответствующих ДХГ диаминов с $ClCH_2COOH$ в присутствии щелочи синтезированы аналоги I — *транс*-1,2-диаминоциклопентан-N,N′-тетрауксусная к-та (VIII) и *транс*-1,2-диаминоциклобутан-N,N′-тетрауксусная к-та (IX). На основе данных потенциометрич. титрования рассчитаны константы диссоциации и константы устойчивости Ca-комплексов I, VIII и IX и установлено, что I и VIII образуют прочные комплексы с Ca, а IX обладает лишь слабой КС. Предполагается, что пространственное сближение вицинальных аминогрупп в диамине и затруднение свободного вращения их относительно $C_{(1)}—C_{(2)}$ — связи способствует увеличению КС.

Л. Хейфиц

28685. Некоторые енолацетаты и енолэфиры эфиров пировиноградной кислоты в реакции Дильса — Альдера. Моннен (Recherche sur quelques énolacétates et énoléthers d'esters pyruviques dans les réactions de Diels-Alder. Monnin J.), Chimia, 1957, **11**, № 11, 337—338 (франц.)

Изучена диенофильность некоторых енолацетатов и енолэфиров эфиров пировиноградной к-ты. RCH=CR′-COR″ (I) в р-ции Дильса — Альдера. Реакционная способность двойной связи I уменьшается при введении в α-положение акриловой цепи ацетокси- или этоксигруппы и удлинении α-этиленовой α-замещ. цепи. При взаимодействии I в автоклаве (160—170°, 15 час.) с 2,3-диметилбутадиеном (избыток 100%) в присутствии гидрохинона получают $CH_2C(CH_3)=$ $=C(CH_3)CH_2CR'COR''CHR$ (II). Получены следующие II (перечисляются R, R′, R″, выход в %, т. кип. в °С/*мм*): H, H, OC_2H_5, 94, 102/10; H, $OCOCH_3$, OC_2H_5, 85, 90—91/0,1; H, OC_2H_5, OC_2H_5, 56, 120—122/10; CH_3, H, OC_2H_5, 75, 112/10; CH_3, $OCOCH_3$, OC_2H_5, 29, 102—103/0,2; CH_3, OC_2H_5, OC_2H_5, 26, 123—125/10; C_6H_5, $OCOCH_3$, OCH_3, 20, 152—158/0,4.

Т. Италинская

28686. О гидроароматических окисях. Сообщение 2. Хопф, Гофман (Über hydroaromatische Epoxyde. 2. Mitteilung. Hopff H., Hoffmann H.), Helv. Chim. acta, 1957, **40**, № 6, 1585—1594 (нем.)

Из 1,2,5,6-тетрагидробензонитрила (I) и метилового эфира 1,2,5,6-тетрагидробензойной к-ты (II) последовательной обработкой р-ром гипохлорита и р-ром NaOH получены соответственно 3,4-эпоксициклогексаннитрил-1 (вероятно, смесь *цис*- и *транс*-изомеров, выход 33 *г* из 53,5 *г* I, т. кип. 111—124°/9 *мм*) и 3,4-эпокси-1-карбметоксициклогексан, выход 23 *г* из 70 *г* II, т. кип. 103,5—104°/9 *мм*. 4-фенилциклогексен-1 (III) при взаимодействии с безводн. CH_3COOOH (20 мин. при 25° и 2 час. < 25°) дает 3,4-эпокси-1-фенилциклогексан (выход 60%, т. кип. 99—101°/0,3 *мм*), который переведен в 4-фенилциклогександиол-1,2, т. пл. 127,5—128° (из водн. изо-C_3H_7OH). *Цис-цис-бис*-бутадиенхинон (*цис-цис*-IV), полученный описанным ранее способом (Alder K., Stein Y., Liebigs Ann. Chem., 1933, **501**, 247), при окислении CH_3COOOH дает диокись (V) [выход 77,5% (неочищ.), т. пл. 183—186° (из ацетона и сп.)] и диокись (VI), выход 2,1%, т. пл. 214—216° (из диоксана и *изо*-C_3H_7OH); *цис-транс*-IV в аналогичных условиях образует диокись (VII) [выход 37%, т. пл. 177—179° (из ацетона и *изо*-C_3H_7OH)], а *транс-транс*-IV — диокись (VIII) [выход 46% (неочищ.), т. пл. 310—320° (из диоксана и *изо*-C_3H_7OH] и диокись (IX), выход 11,5%, т. пл. 232—233° (из диоксана и сп.). VI при нагревании с метанольным р-ром NaOH превращается с выходом 80% в VIII, а V и VII в аналогичных условиях с выходом 75,4 и соответственно 94% переходят в IX, т. пл. 257—261° (из диоксана-*изо*-C_3H_7OH). *Цис-цис*-IV при окислении безводн. CH_3COOOH при 35° под действием $(CH_3CO)_2O$, содержащегося в CH_3COOOH, частично превращается в *цис-транс*-IV и наряду с V образует VII. VIII и IX при кипячении с водн. ацетоном в присутствии гидра а BF_3 превращаются в 2,3,6,7-тетраокси-*транс-транс*-пергидроантрахинон, т. пл. 318—320° (из формамида с ацетоном и водн. гликоля). Для получения III смесь 1 моля стирола, 1,67 моля $CH_2=CHCH=$ $=CH_2$, 100 *мл* CH_3OH и 5 *г* пикриновой к-ты нагревают 20 час. при 190°, выход III 37%, т. кип. 112—114°/10 *мм*, т. заст. —14°. Для получения *цис-транс*-IV к р-ру 60 *г* *цис-цис*-IV в 600 *мл* CH_3OH прибавляют за 10 мин. 6 *мл* конц. H_2SO_4, кипятят 1 час и выдерживают 20 час. при 20°, выход 93,4%, т. пл. 186—187° (из этилацетата). Сообщение I см. РЖХим, 1957, 60509.

С. Кустова

28687. Исследование некоторых симметричных и несимметричных этиленовых кетонов — производных суберона. Матту, Манка (Ricerche su alcuni chetoni etilenici simmetrici ed asimmetrici derivanti dal suberone. Mattu Flavio, Manca Maria Rosaria), Ann. chimica, 1956, **46**, № 12, 1173—1182 (итал.)

Конденсацией 1 моля циклогептанона (I) с 1 молем *n*-$CH_3OC_6H_4CHO$ (II) получена с выходом 85—88% смесь 2-(4′метоксибензилиден)-циклогептанона (III) [т. пл. 78° (из сп.); семикарбазон (СК), т. пл. 199—200° (из сп.); тиосемикарбазон, т. пл. 187—190° (из сп.)] и 2,7-ди-(4′-метоксибензилиден)-циклогептанона (IV), т. пл. 135°; соотношение III : IV = 7 : 5. Аналогично из I и 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3CHO$ (V) получена смесь 2-(3′,4′-диметоксибензилиден)-циклогептанона (VI) [т. пл. 110°; СК, т. пл. 170—173° (из сп.)] и 2,7-ди-(3′,4′-диметоксибензилиден)-циклогептанона (VII), т. пл. 165° (из сп.-хлф.); соотношение VI : VII = 9 : 5. Конденсацией 1 моля I с 2 молями II получен IV с выходом 94%. Аналогично из 1 моля I и 2 молей V образуется VII с выходом 90%. Конденсацией III с V синтезирован 2-(3′,4′-диметоксибензилиден)-7-(4′-метоксибензилиден)-циклогептанон (VIII), выход 91%, т. пл. 125—129° (из сп.), который образуется также при конденсации VI с II. III, IV, VI—VIII синтезируют следующими способами: а) соответствующий альдегид добавляют за 1 час к I в присутствии CH_3ONa и выдерживают 48 час.; б) смесь альдегида и I добавляют к 1—8%-ному (лучше 6,5%-ному) водн. KOH, выдерживают 24 часа, а затем еще 24 часа при 60—70°. III отделяют от IV фракционированной кристаллизацией из водн. спирта, а VI от VII — кристаллизацией из смеси $CHCl_3$-спирт (1 : 1). Приведены кривые УФ-спектров III, IV, VI — VIII.

В. Дашунин

28688. О нитрозосоединениях. VIII. Прямое оксимирование циклоалифатических углеводородов. Мюллер, Фрис, Мецгер (Über Nitrosoverbindungen. VIII. Direkte Oximierung cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffe. Müller Eugen, Fries Dorla, (Metzger Horst), Chem. Ber., 1957, **90**, № 7, 1188—1201 (нем.)

Показано, что нитрозирование циклогексана (I) и циклооктана (II) с помощью NO и Cl_2 под влиянием УФ-света в присутствии HCl-газа приводит к образованию хлоргидрата оксима циклогексанона (III), и соответственно, хлоргидрата оксима циклооктанона (IV). В 300 *мл* I, насыщ. HCl-газом, при освещении светом Hg-лампы высокого давления 2,5 часа пропускают при 15° смесь Cl_2 (0,40 *л/час*) и NO (2,4 *л/час*) (1 : 6) и одновременно HCl-газ с такой скоростью, чтобы смесь все время была насыщена им. Выделившийся маслообразный III обрабатывают 2 н. NaOH и получают оксим циклогексанона (V) (выход 49%, считая на пропущенный Cl_2), а в органич. слое — 1-хлор-1-

нитрозоциклогексан (VI) (выход 0,25 *г*) и небольшие кол-ва моно- и дихлорциклогексана и циклогексилнитрата. В аналогичном опыте, но в отсутствие HCl-газа, образуется только смесь VI (0,85 *г*) и *бис*-(нитрозоциклогексана) (VII), выход 28%. При пропускании в I смеси Cl_2 (0,75 *л/час*) и NO (1,5 *л/час*) (1 : 2) в отсутствии HCl-газа получают смесь 22,5% V и 42 % VI. В присутствии HCl-газа в аналогичных условиях образуется 31% V и 30% VI, причем максим. выход V достигается при отношении $Cl_2 : NO = 3 : 1$. В 300 *мл* II при освещении УФ-светом 2,5 часа пропускают при 16° смесь Cl_2 (0,75 *л/час*) и NO (2,25 *л/час*) (в соотношении 1 : 3) и получают кристаллич. IV, выделенный в виде оксима циклооктанона (VIII), выход 87%, и 1-хлор-1-нитрозоциклооктан (IX), выход 0,25 *г*. При варьировании скорости пропускания смеси Cl_2 и NO (1 : 3) в пределах 400—1000 *мл* Cl_2 в час выход VIII сначала растет, а затем (после достижения известной границы, зависящей от применяемой Hg-лампы) падает, а выход IX медленно растет (от 0,17 до 0,38 *г*). В аналогичных условиях в присутствии HCl-газа выход IX лишь немного уменьшается, а выход VIII, получающегося значительно менее чистым (в маслообразном состоянии) вследствие частичного гидролиза, падает до 60%. При пропускании в II смеси Cl_2 (0,17 *л/час*) и NO (1,4 *л/час*) (1 : 8) в отсутствие HCl-газа образуется 63% VIII, а также 0,25 *г* IX, а в присутствии HCl-газа в аналогичных условиях 77% VIII и лишь 0,075 *г* IX. Это объясняется тем, что при малой конц-ии Cl_2 *бис*-(нитрозоциклооктан) (X), получающийся наряду с VIII, не весь превращается в VIII, а при пропускании HCl-газа такой переход происходит нацело. Наличие X в реакционной смеси, не подвергшейся действию HCl-газа, доказано ИК-спектром и другими методами. Предложен механизм оксимирования, согласно которому облучение УФ-светом вначале приводит к возникновению возбужденных Cl-атомов, реагирующих с I или II с образованием свободных радикалов, дающих затем с мономерной формой NO мононитрозосоединения. Последние либо превращаются в VII или X, либо под влиянием УФ-света и повышенной конц-ии HCl (что достигается насыщением реакционной смеси HCl-газом или увеличением скорости пропускания Cl_2) изомеризуются в V или соответственно в VIII, которые с избытком HCl дают нерастворимые III или IV или с избытком Cl_2 VI или IX. Бо́льшие выходы V и смеси V и VI при пропускании HCl-газа по сравнению с выходами VII и смеси VI и VII в его отсутствие объясняются взаимодействием атомарного Cl и HCl, приводящим к регенерации Cl-атомов и, следовательно, к увеличению продолжительности их существования, а лучшие выходы IV (по сравнению с III) — большей реакционноспособностью II, меньшей растворимостью IV и большей легкостью перегруппировки X в VIII. В р-р 1,00 *г* VII в 300 *мл* I при освещении УФ-светом 1 час пропускают сухой HCl-газ, экстрагируют водой и 2 н. NaOH и получают V, выход 90%. Аналогично из 1,25 *г* X в 300 *мл* II получают VIII, выход 91%. Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 14324.

В. Андреев

28689. **Производные бицикло-[3,1,0]-гексана. I. Синтез бицикло-[3,1,0]-гексанона-2 и метилового эфира бицикло-[3,1,0]-гексанкарбоновой-1 кислоты.** Нелсон, Мортимер (Bicyclo[3.1.0]hexane derivatives. I. Synthesis of bicyclo[3.1.0]-2-hexanone and methyl bicyclo[3.1.0]hexane-1-carboxylate. Nelson Norman A., Mortimer George A.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 10, 1146—1153 (англ.)

Описан синтез новых соединений туйановой структуры — бицикло-[3,1,0]-гексанона-2 (I) и метилового эфира бицикло-[3,1,0]-гексанкарбоновой-1 к-ты (II). При перемешивании и кипячении (2,5 часа) смеси 3,8 *г* 4-тозилоксициклогексанона (III), 0,36 *г* NaH, 50 *мл* безводн. диоксана и 1 капли абс. спирта получен I [выход 64%, т. кип. 69,20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4747; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) (IV), т. пл. 175,5—176,1° (из сп.-бзл.)], строение которого подтверждено ИК-спектром и УФ-спектром IV. Р-ция III с эквивалентным кол-вом $(C_6H_5)_3CNa$ (вместо NaH) в кипящем диоксане привела к I с выходом 57% (в кипящем C_6H_6 выход I 12%, а в кипящем эфире III возвращался неизмененным). При применении *трет*-C_4H_9OK в *трет*-C_4H_9OH (кипятят 2,5 часа) выделить I не удается, так как он образует с *трет*-C_4H_9OH постоянно кипящую смесь (IV получается из этой смеси с выходом 87%). С целью синтеза сабинакетона осуществлена попытка получения промежуточного в-ва — 4-хлор-4-изопропилциклогексанона (V) путем присоединения HCl к 4-изопропилциклогексен-3-ону (VI); при этом, однако, образовалась смесь исходного VI и 4-изопропилциклогексен-2-она (VII). При барботировании HCl (газа) в эфирный р-р этиленкеталя VI (VIII) при 0° образуется этиленкеталь V (IX) [выход 78%, т. кип. 90—90,5°/0,73 *мм*, $n^{25}D$ 1,4813; при 45° дает ДНФГ VII (X), т. пл. 132—132,4°], из которого получить V не удалось, так как образовывалась либо смесь VI и VII, либо возвращался неизмененный IX. Поскольку в V Cl-атом, имеющий меньший объем, чем изопропил, находится преимущественно в невыгодном для образования трехчленного кольца *А*-положении, то интересно было получить соединение со способным к внутримолекулярному обмену заместителем, находящимся в благоприятном для образования трехчленного кольца *Э*-положении. Для этого синтезировано модельное соединение — йодметилат 4-диметиламиноциклогексанона (XI), при кипячении которого с *трет*-C_4H_9OK в *трет*-C_4H_9OH и последующем действии 2,4-динитрофенилгидразина получен IV, выход 42%. Пиролиз основания, приготовленного из XI, привел к полимерным продуктам. При гидрировании метилового эфира *м*-оксибензойной к-ты над скелетным Ni (180°, ~115 *ат*) получен метиловый эфир *цис*-3-оксициклогексанкарбоновой к-ты (выход 71%, т. кип. 103—110°/1—2 *мм*), превращенный затем в метиловый эфир *цис*-3-(*п*-бромбензолсульфонилокси)-циклогексанкарбоновой к-ты [выход 71%, т. пл. 89,5—90,0° (из бзл.-пентана)], который при кипячении (25 мин.) с *трет*-C_4H_9OH в *трет*-C_4H_9OH дал II, выход 83%, т. кип. 79°/22 *мм*, $n^{25}D$ 1,4615; амид (XII) (получен нагреванием 4 дня при 100° II и насыщ. р-ра NH_3-газа в CH_3OH в запаянной трубке), выход 66%, т. пл. 161—162° (из циклогексана-бзл.). С целью попытки синтеза других производных туйана метиловый эфир циклогексен-3-карбоновой к-ты [приготовлен диеновой конденсацией бутадиена с метилакрилатом, выход 91%, т. кип. 80°/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,4589; амид, выход 78%, т. пл. 155,5—156,5° (из циклогексана-бзл.)] окислением CH_3COOOH в CH_2Cl_2 превращен в метиловый эфир 3,4-оксидоциклогексанкарбоновой к-ты (XIII), выход 77%, т. кип. 109,5—110,5°/17 *мм*, $n^{25}D$ 1,4625. Однако при кипячении (1 час) XIII с *трет*-C_4H_9OK в *трет*-C_4H_9OH ожидаемой перегруппировки с замыканием трехчленного цикла не наблюдалось, а происходила переэтерификация, приводящая к *трет*-бутиловому эфиру 3,4-оксидоциклогексанкарбоновой к-ты (XIV) (выход 71%, т. кип. 80,5—81,5°/1,4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4525), а при более длительном кипячении (8,5 часа) наряду с XIV (44%) выделен *трет*-бутиловый эфир (3(4?)-метокси-4(3?)-оксициклогексанкарбоновой к-ты (XV), выход 22%, т. кип. 74°/0,03 *мм*, $n^{25}D$ 1,4575. Предложен анионотропный механизм образования I и II. Гидрируют гидрохинон над скелетным Ni (140°, ~115 *ат*), получают смесь *цис*- и *транс*-циклогександиолов-1,4 (выход 96%), превращенную затем в смесь *цис*- и *транс*-4-тозилокси-

циклогексанолов (выход 82%), окисление которой CrO_3 в водно-ацетоновом р-ре CH_3COOH при т-ре < 20° привело к III, выход 54%, т. пл. 97,2—97,8° (из эф.-гексана); ДНФГ (XVI), т. пл. 150,4—150,6° (из сп.-хлф.); семикарбазон (XVII), т. пл. 140,3—140,7° (разл.; из сп.). К 20 *г* 4-изопропиланизола в 50 *мл* абс. эфира при перемешивании прибавляют 500 *мл* жидкого NH_3, затем за 5 мин. 5,1 *г* Li и через 10 мин. 55 *мл* абс. спирта (за 3 мин.). После исчезновения синего окрашивания прибавляют еще 2,7 *г* Li и 30 *мл* абс. спирта и получают 2,5-дигидро-4-изопропиланизол (XVIII), выход 86%, т. кип. 98—99°/21 *мм*, $n^{25}D$ 1,4748; дает ДНФГ VI (XIX), т. пл. 114,2—117°. Смесь 1,0 *г* $(COOH)_2$, 40 *мл* воды, 90 *мл* ацетона, 50 *мл* CH_3OH и 10,0 *г* XVIII перемешивают 75 мин. при ~20°, разбавляют водой, экстрагируют и получают VI, выход 90%, т. кип. 73—75°/9 *мм*. Смесь 300 *мл* C_6H_6, 36,7 *г* XVIII, 38,1 *г* этиленгликоля и 0,5 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ осторожно кипятят 2,5 часа, отгоняя CH_3OH и получают VIII, выход 71%, т. кип. 115—115,5°/18 *мм*, $n^{25}D$ 1,4733; ДНФГ, т. пл. 110—111°. Ацетилированием *n*-аминофенола получают *n*-ацетамидофенол (выход 76%, т. пл. 168—170°), гидрирование которого над скелетным Ni (180°, ~ 130 *ат*) привело к смеси *цис*- и *транс*-4-ацетамидоциклогексанолов (выход ~100%), при омылении водн. р-ром KOH и обработке HCOOH и HCHO давшей смесь *цис*- и *транс*-4-диметиламиноциклогексанолов (XX), выход 41%, т. кип. 121—123°/14 *мм*. При гидрировании *n*-диметиламинофенола над скелетным Ni XX образуется с выходом 19%. К перемешиваемой смеси 40,0 *г* XX, 165 *мл* воды и 43 *мл* конц. H_2SO_4 при т-ре < 35° прибавляют 32,2 *г* $K_2Cr_2O_7$ и получают 4-диметиламиноциклогексанон, выход 12,2 *г*, т. кип. 95°/12 *мм*, $n^{25}D$ 1,4706 (быстро темнеет на воздухе); ДНФГ (XXI), т. пл. 117,5—118° (из CH_3OH); соль с *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, т. пл. 114,2—115,6° (из этилацетата); XI, т. пл. 274° (из абс. сп.). Приведены УФ-спектры IV, IX, X, XVI—XIX и XXI и ИК-спектры I, II, VI, смеси VI и VII, XII, XIV и XV. В. Андреев

28690. **Синтез 2,5-диметилдекалиндиона-1,6.** Бхаттачария, Банерджи (Synthesis of 2,5-dimethyldecaline-1, 6-dione. Bhattacharyya Bidyut Kamal, Banerjee Amalendu), Sci. and Culture, 1957, 23, № 2, 107 (англ.)

Метиловый эфир β-(2-кето-3-метил-6-этилцианоацетатциклогексил)-пропионовой к-ты, т. кип. 180—185°/1 *мм*, при метилировании дает метиловый эфир β-(2- кето-3 -метил-6- этилметилцианоацетатциклогексил)-пропионовой к-ты (I), т. кип. 185—190°/1 *мм*. I гидролизом превращен в соответствующую дикислоту (II), пиролизом которой получен 2,5-диметилдекалиндион-1,6 (III), т. кип. 80—85°/0,4 *мм*; моносемикарбазон, т. пл. 226—227° (разл.); моно-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 210—212° (разл.); *бис*-2,4-диметилдекалиндиол-1,6, т. пл. 144—145°, который при этерификации дает метиловый эфир β-(2-кето-3-метил-6- метил-α- пропионатциклогексил)- пропионовой к-ты (IV), т. кип. 160—165°/1 *мм*. IV при циклизации и последующем гидролизе дает III с лучшим выходом. III восстановлением над $LiAlH_4$ превращен в 2,5-диметилдикалиндиол-1,6, т. пл. 144—145°, который при дегидратации и дегидрировании дает 1,6-диметилнафталин; пикрат, т. пл. 113°. И. Цветкова

28691. **Исследование в области стереохимии циклических соединений. Сообщение 18. Синтез *транс-син-цис*-декалин 1,2-дикарбоновой кислоты.** Назаров И. Н., Кучеров В. Ф., Андреев В. М., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 4, 471—478

Описан синтез седьмого изомера деаклиндикарбоновой-1,2 к-ты в дополнение к шести изомерам, полученным ранее (РЖХим, 1956, 39514). Окислением 7 *г* ангидрида *син-цис*-Δ^4-окталиндикарбоновой-1,2 к-ты надуксусной к-той в $CHCl_3$ получают смесь, из которой выделяют 4,2 г ангидрида 4,10-оксидодекалиндикарбоновой-1,2 к-ты (I), т. пл. 161—162° (из бзл.). Остаток после выделения I омыляют 5%-ным р-ром NaOH и подкисляют. Выпадает γ-лактон *транс-син-цис*-4,10-диоксидекалиндикарбоновой-1,2 к-ты (II) (2,3 *г*), т. пл. 224—225° (из ацетона), образующийся также при омылении I 5%-ным р-ром NaOH и последующем кипячении (3 часа) с 10%-ной H_2SO_4. Строение метилового эфира II (III), т. пл. 113—114° (из бзл.), подтверждено ИК-спектром. Ацетат III имеет т. пл. 107—108° (из эф.). 9,7 *г* II окисляют CrO_3 в CH_3COOH при 50° до γ-лактона *транс-цис-цис*-10-оксидекалон-4-дикарбоновой-1,2 к-ты (IV) (7,1 *г*), т. пл. 252—253° (разл.; из 80%-ного ацетона); метиловый эфир IV (V), т. пл. 114—115° (из бзл.-эф., 1 : 3). При восстановлении по Клемменсену 6,6 *г* IV или 0,75 *г* V происходит не только восстановление CO-группы при C_4, но и гидрогенолиз лактонного кольца с образованием 2-монометилового эфира (VI) *транс-син-цис*-декалиндикарбоновой-1,2 к-ты (VII), выход соответственно 3,2 и 0,45 *г*, т. пл. 143—144° (из эф.), омыление которого приводит к седьмому изомеру VII с т. пл. 175—176° (разл.; из 30%-ного ацетона). В случае II или при отсутствии кетогруппы у C_4 подобный гидрогенолиз не наблюдается. Строение VII подтверждено следующими превращениями. Ангидрид VI, т. пл. 45—46° (из эф.-петр. эф., 1 : 1), при кипячении с абс. CH_3OH дает VI, а при нагревании при 250° (1 час в токе N_2), изомеризуется в ангидрид известной *транс-анти-цис*-декалиндикарбоновой-1,2 к-ты с т. пл. 127—128° (из бзл.-петр. эф.). Омыление диметилового эфира VII, т. кип. 149—150°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4823, d_4^{20} 1,1041, с помощью 1 моля KOH приводит к 1-монометиловому эфиру VII (VIII), т. пл. 106—107° (из эф.-петр. эф., 1 : 3). Изомеризацией VIII кипячением в р-ре CH_3ONa в абс. CH_3OH в течение 15 час. и последующим омылением получают известную *транс-анти-транс*-декалиндикарбоновую-1,2 к-ту с т. пл. 200° (из 30%-ного ацетона). Сделано предположение, что неизвестный еще восьмой изомер, *транс-син-транс*-декалиндикарбоновая-1,2 к-та, вероятно неустойчив, так как обе COOH-группы в нем должны иметь аксиальное положение, а ангидрид его может существовать только при ваннообразной конфигурации кольца *B*. Сообщение 17 см. РЖХим, 1957, 68784. Г. Сегаль

28692. **Производные 1,3- и 1,4-ди- -стильбенилбензола и других сложных триарилэтиленов.** Быу Хой, Лок, Сыёнг (Derivatives of 1 : 3- and 1 : 4-di-α-stilbenylbenzene and other complex triarylethylenes. Buu-Hoi Ng. Ph., Loc T. B., Xuong Ng. D.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 3964—3967 (англ.)

С целью изучения эстрогенной активности соединений, содержащих трифенилэтиленовые группировки, синтезированы *м*-(I) и *n*-(II) ди-α-стильбенилбензол, 4-метокси-α-(4-*м*-терфенилил)-стильбен (III) и их галоидозамещ., а также *n*-$C_6H_5OC_6H_4CH(C_2H_5)CH(C_2H_5)$-$C_6H_4OC_6H_5$-*n* (IV). К р-ру 17,8 *г* $C_6H_5CH_2MgCl$ (V) в 100 *мл* абс. эфира постепенно прибавляют эфирный р-р *м*-дибензоилбензола (VI), кипятят 30 мин. и выделяют неочищ. диол, который кипятят 5 мин. с 5 ч. HCOOH, получают I, выход 5 *г*, т. кип. 257—259°/0,6 *мм*, т. пл. 57° (из CH_3OH). К р-ру 1 *г* I в 40 *мл* CH_3COOH прибавляют 0,7 *г* брома в CH_3COOH, нагревают 15 мин. при ~95° и выделяют 0,7 *г* *м*-ди-(β-бром-α-стильбенил)-бензола, т. пл. 84° (из петр. эф.). VI превращают по р-ции Кижнера в *м*-дибензилбензол, т. кип. 223—224°/13 *мм*, $n^{18,5}D$ 1,6038. Из 29 *г* V и 14 *г* *n*-дибензоилбензола в условиях, описанных для I, получают 7 *г* II, т. кип. 280—281°/0,9 *мм*, т. пл. 74° (из сп.). II при бромировании дает *n*-ди-(β-бром-α-стильбенил)- бензол,

т. пл. 206° (из CH_3COOH). К р-ру 20 г *п*-$ClCOC_6H_4COCl$ и 22 г анизола в 150 *мл* CS_2 прибавляют 26 г $AlCl_3$, оставляют на 24 часа при ~20°, разлагают водой и выделяют *п*-ди-*п'*-анизоилбензол (VII), выход 10 *г*, т. пл. 239° (из *о*-$C_6H_4Cl_2$). Из 9 *г* VII и 15 *г* V получают 5 *г* *п*-ди-(4-метокси-α-стильбенил)-бензола (VIII), т. кип. 312°/0,2 *мм*, т. пл. 129° (из CH_3OH). VIII при бромировании дает *п*-ди-(β-бром-4-метокси-α-стильбенил)-бензол, т. пл. 224° (из CH_3COOH), а при хлорировании в $CHCl_3$ — *п*-ди(β-хлор-4 - метокси-α-стильбенил)-бензол, т. пл. 178° (из CH_3COOH). К р-ру 7 *г* V в 80 *мл* эфира прибавляют 7 *г* 4-*п'*-анизоил-*м*-терфенила, получают III, выход 5 *г* т. кип. 287—289°/0,6 *мм*, т. пл. 77° (из сп.); β-бром-4-метокси-α-(4-*м*-терфенилил)-стильбен, т. пл. 119° (из сп.). Р-р 5 *г* *п*-$CH_3CH{=}CHC_6H_4OC_6H_5$ в лигроине насыщают при ~0° HCl (газом) и полученный р-р *п*-$CH_3CH_2CHClC_6H_4OC_6H_5$ прибавляют к 10 *г* Fe-порошка в воде при 98°, кипятят 15 мин. и выделяют 0,5 *г* IV, т. пл. 142° (из сп.). П. Аронович

28693. Синтез и фунгистатическая активность некоторых производных пентахлорфенола. Суворов Н. Н., Першин Г. Н., Овчинникова Ж. Д., Милованова С. Н., Микерина А. Л., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 1945—1948

С целью изучения зависимости фунгистатич. активности от строения производных пентахлорфенола (I) получены соединения общей ф-лы C_6Cl_5OR (II). 0,01 моля I, 0,011 моля RCOCl и 10 *мл* пиридина нагревают при 95° 1 час. Таким образом получены II [приведены ацил, т. пл. II в °C (из CH_3OH)]: ацетил, 186—187; пропионил, 79—79,5; бутирил, 75—76; валерил, 57; пивалил, 105,5—106; изовалерил, 82—82,5; капроил, 57—57,4; энантил, 47—47,2; каприлил, 49,7—50; пеларгонил, 57,5—57,7; стеарил, 81,5 (из этилацетата); бензоил, 162,5—163,5; фенилацетил, 103—103.3. Кипятят 2,5 часа р-р 1 *г* KOH, 2,66 *г* I и 1,61 *г* $ClCH_2CH_2OH$ в 10 *мл* бутанола, получают II, $R = CH_2CH_2OH$, выход 0,6 *г*, т. пл. 91—92° (из сп.). Аналогично из $ClCH_2CH(OH)CH_2OH$ в воде получают II, $R = CH_2CH(OH)CH_2OH$, т. пл. 109,5—110,5° (из $C_2H_4Cl_2$, сп.), 2,66 *г* I, 0,65 *г* KOH и 1 *мл* $ClCH_2COCH_3$ в 10 *мл* спирта оставляют на 4 часа при 20°, нагревают 1 час и выливают в разб. р-р соды, получают II, $R = CH_2COCH_3$, выход 0,73 *г*, т. пл. 106,5—106,7° (из CH_3OH); тиосемикарбазон, т. пл. 125—125,5° (из сп.). Аналогично получают II, $R = n$-$CH_3OC_6H_4COCH_2$, т. пл. 148,5—149,5° (из сп.); II, $R = CH(C_2H_5)COOCH_3$, т. пл. 69,5—70° (из CH_3OH), и $Cl_5C_6OCH_2CH_2OC_6Cl_5$, т. пл. 223—223,3° (из этилацетата). В. Беликов

28694. Кислородные радикалы. VII. 2-*трет*-бутокси-4,6-ди-*трет*-бутилфеноксил-1. Лей, Мюллер, Шлехте (Über Sauerstoffradikale, VII. Das 2-*tret.*-Butyloxy-4.6-di-*tret.*-butylphenoxyl-(1). **Ley Kurt, Müller Eugen, Schlechte Georg**), Chem. Ber., 1957, 90, № 8, 1530—1536 (нем.)

При действии изобутилена (I) в присутствии H_2SO_4 на 2,6-ди-*трет*-бутилгидрохинон (II), 4,6-ди-*трет*-бутилпирокатехин (III) или 4,6-ди-*трет*-бутилпирогаллол (IV) соответственно получены 4-*трет*-бутокси-2,6-ди-*трет*-бутилфенол (V), 2-*трет*-бутокси-4,6-ди-*трет*-бутилфенол (VI) и 2-*трет*-бутокси-4,6-ди-*трет*-бутилрезорцин (VII). При окислении VI получен свободный радикал (VIII), легко образующий димер. Для VIII сняты ИК-спектры (в CCl_4 и в пленке KBr), определена магнитная восприимчивость. Р-р 3,4 *г* II в 250 *мл* петр. эфира добавляли к 20 *мл* сжиженного I, приливали 2 капли конц. H_2SO_4 и медленно нагревали до ~20°. Пропускали 3 часа ток I и получили 72% V, т. пл. 99—100° (из CH_3OH). Аналогично из I и III синтезирован VI, выход 80%, т. пл. 46—48° (из CH_3OH); из I и IV получено 83,5% VII, т. пл. 97—98° (из CH_3OH). К кипящему р-ру 0,55 *г* VI в 10 *мл* лед. CH_3COOH прибавили 3 *мл* конц. HNO_3, через 0,5 мин. вылили в воду и выделили 68,5% 4,6-ди-*трет*-бутилбензохинона, т. пл. 112—113° (из CH_3OH). К р-ру 1 *г* VI в 50 *мл* C_6H_6 в токе N_2 добавляют 5 *г* $K_3Fe(CN)_6$ и 50 *мл* свободного от O_2 2 н. KOH, встряхивают 10 мин., промывают лишенной O_2 водой, бензольный слой передавливают азотом в другую колбу и в вакууме при —80° удаляют р-ритель. Полученное в-во, т. пл. 92—99°, содержит 95—100% VIII. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 7902. А. Кост

28695. Дегидрирование фенолов. VII. Дегидрирование хавикола в магнолол. Эрдтман, Рунеберг (Phenol dehydrogenations. VII. Dehydrogenation of chavicol to magnolol. **Erdtman H., Runeberg J.**), Acta chem. scand., 1957, 11, № 6, 1060—1061 (англ.)

10 *г* хавикола в 40 *мл* спирта прибавляют за 4 часа к р-ру 28 *г* $FeCl_3$ в 2,5 *л* дистил. воды, через который барботируют воздух. Барботирование продолжают еще 48 час., извлекают эфиром и 2 н. NaOH извлекают магнолол (I), выход 25%, т. кип. 175—177°/0,8 *мм*, т. пл. 101—101,5°; фенилуретан, т. пл. 143,5—144,5° (из сп.). Нагревание 2 *г* фенилуретана I при 200° в высоком вакууме дает 0,87 *г* I. Нагревание I (20 час., 140°) с р-ром KOH в амиловом спирте дает изомагнолол, т. пл. 142—143° (из лигр.). Сообщение VI см. Svensk Kem. Tidskr., 1935, 47, 223. Д. Витковский

28696. О методе получения *виц*-гемеллитола, пренитола, дурола и изодурола. Лежён, Бьу Хой, Си, Шётен (Sur une méthode de préparation du *vic*-hémellliténol, du préhniténol, du durénol et de l'isodurénol. **Lejeune Guy, Buu-Hoi N. P., Sy Michel, Cheutin Andrée, M-lle**), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 8-9, 1073—1077 (франц.)

Найденный ранее (см. РЖХим, 1956, 25615) метод метилирования эфиров фенолов использован для синтеза 2,3,4-триметилфенола (I), 2,3,4,5-тетраметилфенола (II), 2,3,5,6-тетраметилфенола (III) и 2,3,4,6-тетраметилфенола (IV). Метиловый эфир 2,3-диметилфенола действием диметилформамида и $POCl_3$ превращали в 4-метокси-2,3-диметилбензальдегид (V), выход > 70%, т. пл. 64° (из сп.); семикарбазон V, т. пл. 267°; тиосемикарбазон V, т. пл. 248°. V восстанавливали по описанному методу (Minlon H., J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 2478) в метиловый эфир I ($n^{18}D$ 1,5228), который действием хлоргидрита пиридина превращали в I, т. пл. 81 и 69° (диморфен); фенилуретан I, т. пл. 132°. Бромированием I в р-ре CH_3COOH получали 6-бром-2,3,4-триметилфенол, т. пл. 110—111° (из сп.). Конденсацией I с $ClCH_2COOH$ получали 2,3,4-триметилфеноксиуксусную к-ту, т. пл. 183°. Авторы отмечают, в подтверждение ранее установленного правила (см. РЖХим, 1956, 35842), что обычный метод формилирования (по Гаттерману) не пригоден для получения метаформилзамещ. по отношению к двум CH_3-группам. Найдено, что V реагирует с $C_6H_5CH_2CN$ в 20%-ном водн. р-ре Na_2CO_3, давая α-фенил-β-(4-метокси - 2,3-диметилфенил) - акрилонитрил, т. пл. 132° (из сп.). Из 3,5-диметилфенола (VI) двукратным формилированием и восстановлением по аналогичному методу получали II; фенилуретан II, т. пл. 151°; 6-бромпроизводное, т. пл. 105°; 2,3,4,5-тетраметилфеноксиуксусная к-та, т. пл. 175° (из сп.). 6-метокси-2,3,4-триметилбензальдегид реагирует с $C_6H_5CH_2CN$, давая α-фенил-β-(6-метокси-2,3,4-триметилфенил)-акрилонитрил (VII), т. пл. 112° (из сп.-бзл.). При нагревании (30 мин.) 1 ч. VII с 5 ч. $C_5H_5N \cdot HCl$ получали 3-фенил-5,6,7-триметилкумарин, т. пл. 161° (из сп.-бзл.). При формилировании 2,3,5-триметилфенола гексаметилентетрамином в присутствии глицерина и борной к-ты (см. Duff, J. Chem. Soc., 1941, 547) получается 2-окси-3,5,6-триметилбензальдегид (VIII), т. пл.

106—107° (из эф.): семикарбазон VIII, т. пл. 274°. VIII, способом описанным для I, превращали в III, т. пл. 146°; 5-бромпроизводное, т. пл. 183°. Прибавлением 2 *мл* пиперидина к смеси 1,5 *г* VIII и 1,2 *г* ацетоуксусного эфира получали 3-ацетил-5,7,8-триметилкумарин, т. пл. 173—174° (из бзл.-сп.). Синтез IV осуществляли формилированием 2,4,5-триметилфенола (IX) в условиях, описанных для синтеза III, и восстановлением формилпроизводного в обычных условиях. Формилирование IX по Гаттерману идет с плохим выходом. При нагревании VI с фталевым ангидридом и $ZnCl_2$ (3 часа, 210—220°) образуется 1,3,6,8-тетраметилфлуорен, т. пл. 271° (из сп.). Аналогично из 3,4,5-триметилфенола образуется 1,2,3,6,7,8-гексаметилфлуорен, т. пл. 240° (из бзл.-сп.).

В. Антонов

28697. **Конденсация ацеталя бензальдегида с винилэтиловым эфиром.** **Михайлов Б. М., Поваров Л. С.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 10, 1239—1244

Конденсацией $C_6H_5CH(OC_2H_5)_2$ (I) с $CH_2{=}CHOC_2H_5$ (II) в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ (III) синтезирован $C_6H_5CH(OC_2H_5)CH_2CH(OC_2H_5)_2$ (IV). Действием II на IV получены $C_6H_5(CHOC_2H_5CH_2)n\text{-}CH(OC_2H_5)_2$ (V). IV и V ($n = 2$) превращены при омылении в $C_6H_5CH(OC_2H_5)CH_2CHO$ (VI) и в $C_6H_5CH(OC_2H_5)CH_2CH(OC_2H_5)CH_2CHO$ (VII). Предположен следующий механизм р-ции I с II: $I + BF_3 \rightarrow BF_3 \cdot O(C_2H_5)CH(OC_2H_5)C_6H_5 \rightleftarrows C_6H_5O{+}HOC_2H_5$ (VIII) $+ C_2H_5OB^{-}F_3$; VIII + II $\rightarrow C_6H_5CH(OC_2H_5)CH_2C{+}HOC_2H_5$ (IX); IX $+ C_2H_5OB^{-}F_3 \rightleftarrows$ IV $+ BF_3$. К 0,78 моля I и 0,28 *г* эфирного р-ра III (содержащего 25% BF_3) прибавляют при 48—50°, при охлаждении водой, 0,69 моля II, перемешивают 15 мин., прибавляют 1,5 *г* Na_2CO_3, перемешивают 3 часа при ~ 20°, фильтруют и перегоняют в присутствии Na_2CO_3; получают IV с выходом 71,9%, т. кип. 130—131/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4724, d_4^{20} 0,9642, и V ($n = 2$), выход 4%. В тех же условиях из 0,34 моля IV и 0,11 моля II получают V ($n = 2$), выход 50%, т. кип. 123—124°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4698, d_4^{20} 0,9666. При конденсации эквимолярных кол-в IV и II выход V ($n = 2$) 10%; после отгонки V ($n = 2$) из 100 *г* остатка выделяют 28 *г* V ($n = 3$), т. кип. 156—158°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4682, d_4^{20} 0,9682, и 15 *г* V ($n = 4$), т. кип. 180—182°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4670, d_4^{20} 0,9688. К 58 *г* IV прибавляют 60 *мл* 2%-ной HCl, отгоняют спирт и из остатка извлекают эфиром VI, выход 88%, т. кип. 80—81°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5087, d_4^{20} 1,0210. Аналогично из V ($n = 2$) получают VII с выходом 75%, т. кип. 111—112°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4950, d_4^{20} 1,0060.

П. Аронович

28698. **Антивирусные соединения. II. Ароматические глиоксали.** **Моффетт, Тиффани, Асперген, Хейнзелман** (Antiviral compounds. II. Aromatic glyoxals. Moffett Robert Bruce, Tiffany Burris D., Aspergren Brooke D., Heinzelman Richard V.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 7, 1687—1690 (англ.)

Фенилглиоксаль (I), некоторые его производные, а также фурил-(II) и тиенилглиоксаль (III) обладают высокой антивирусной активностью по отношению к вирусам болезни Ньюкастля (НК) и инфлуэнции (ИФ) в эмбриональных яйцах (приведены сравнительные оценки активности). Большинство антивирусных соединений получено из соответствующих метилкетонов (окислением с помощью SeO_2). Перечисляются соединения, выход в %, т. пл. в °С (в скобках р-ритель для перекристаллизации): $I \cdot H_2O$, —, —; диэтилацеталь I, —, —; *о, о′, п*-$(CH_3)_3C_6H_2COCHO \cdot H_2O$, —, —; *о, о′ п*-$(CH_3)_3C_6H_2COCHO \cdot NaHSO_3 \cdot H_2O$, 94 ($H_2O$); *п*-$ClC_6H_4COCHO \cdot 0{,}5H_2O$, —, 130 ($CHCl_3$ + гексан); *п*-$ClC_6H_4COCHO \cdot NaHSO_3$, 84, —, (водн. сп.); *п*-$BrC_6H_4COCHO \cdot 1/2\,H_2O$, 54, 127—130,5 ($C_6H_6 + H_2O$); *п*-$BrC_6H_4COCHO \cdot NaHSO_3$, 87, — ($H_2O$ + тетрагидрофуран); *п*-$HOC_6H_4COCHO \cdot H_2O$, —, —; *п*-$HOC_6H_4COCHO \cdot NaHSO_3$, 96, — (водн. сп.); *п*-$CH_3OC_6H_4COCHO \cdot H_2O$, —, —; *п*-$CH_3OC_6H_4COCHO \cdot NaHSO_3 \cdot H_2O$, 70, — (водн. сп.); *м*-$CH_3OC_6H_4COCHO \cdot 0{,}5H_2O$, —, 98—101 ($H_2O$ + пентан); *м*-$CH_3OC_6H_4COCHO \cdot NaHSO_3 \cdot 0{,}5H_2O$, 91, — (водн. сп.); *п,м*-$(HO)(CH_3O)C_6H_3COCHO \cdot H_2O$, —, 98—100 ($H_2O$); *п*-$NO_2C_6H_4COCHO \cdot H_2O$, —, —; *п*-$CH_3CONHC_6H_4COCHO \cdot H_2O$, —, —; *п*-$CH_3OOCC_6H_4COCHO \cdot H_2O$ (IV), 72, 127—129 (тетрагидрофуран + H_2O + C_6H_6); *п*-$CH_3OOCC_6H_4COCHO \cdot NaHSO_3$, 97, — (водн. сп.); *п*-$HOOCC_6H_4COCHO \cdot H_2O$, —, —; *п*-$HOOCC_6H_4COCHO \cdot NaHSO_3$, 37, —, ($H_2O$); *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4COCHO \cdot CH_3OH$ (V), 46, 118—122 (CH_3OH); *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4COCH(OC_2H_5)_2$ (VI), 91, 37—38 (пентан); *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4CH(OH)CHO$ (VII) $\cdot$ HCl, 34, 175—180 (H_2O + CH_3OH + ацетон); *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4CH(OH)CH(OC_2H_5)_2$ (VIII), 95, —; гидрат II, 30, 78—81 (C_6H_6); полугидрат III, —, —. Ацетали замещ. ароматич. глиоксалей, простые ароматич. альдегиды, α-дикетоны, α-кетокислоты, а также замещ. бензальацетоны не активны против НК и ИФ. В связи с синтезом глиоксалей получен ряд производных *п*-ацетилбензойной к-ты (IX). 0,5 моля метилового эфира IX, 0,5 моля SeO_2, 40 *мл* воды и 300 *мл* диоксана кипятят 5 час., оставляют на 12 час. при 20°, получают IV. 0,1 моля IX, 0,1 моля $(C_2H_5)_2NCHCH_2Cl$ в 100 *мл* *изо*-C_3H_7OH кипятят 12 час., охлаждают, кристаллич. продукт р-ции встряхивают с ледяной водой, фильтруют, извлекают эфиром хлоргидрат β-диэтиламиноэтилового эфира IX, выход 70%, т. пл. 156—158° (из абс. сп.). К 0,3 моля IX в 250 *мл* CH_3COOH прибавляют 0,3 моля Br_2 в 50 *мл* CH_3COOH (1,5 часа) при 30—40°, затем 50 *мл* CH_3COOH, нагревают до 70°, получают *п*-(α-бромацетил)-бензойную к-ту (X), выход 89,5%, т. пл. 224—225° (из CH_3OH). 0,263 моля X, 0,526 моля CH_3COOK и 500 *мл* CH_3OH встряхивают 5,5 часа при 20°, кипятят 30 мин., упаривают в вакууме (ниже 50°) почти досуха, добавляют 700 *мл* воды и немного CH_3COOH, встряхивают, отделяют *п*-(α-ацетоксиацетил)-бензойную к-ту, т. пл. 200—207°, выход 24,3 *г*. К 1,4 моля Li в 400 *мл* эфира в атмосфере N_2 прибавляют 0,7 моля *п*-бромдиметиланилина в 300 *мл* эфира, затем 0,5 моля N-диэтоксиацетилпиперидина, кипятят 2 часа, оставляют на 12 час., выливают в р-р CH_3COOH, извлекают эфиром VI, т. кип. 135°/0,05 *мм*, $n^{25}D$ 1,5763. 17 *г* VI встряхивают в атмосфере N_2 с 17,5 *мл* конц. HCl в 160 *мл* воды, оставляют на 41 час при 20°, добавляют немного конц. HCl, извлекают эфиром, водн. р-р нейтрализуют разб. NaOH до pH 6 (при охлаждении), осадок отделяют, перекристаллизовывают из CH_3OH, получают V. К 0,15 моля VI в 200 *мл* спирта добавляют 5,2 *г* $NaBH_4$ в 25 *мл* 0,1 н. р-ра NaOH, перемешивают 5 час., оставляют на 3 дня, спирт упаривают в вакууме (ниже 40°), периодически заменяя его водой, извлекают эфиром VIII, т. кип. 106/0,01 *мм*, $n^{25}D$ 1,5244. 0,1 моля VIII в 180 *мл* воды и 20 *мл* конц. HCl оставляют на 24 часа при 20°, подщелачивают разб. NaOH, отделяют осадок, кипятят его в ацетоне, фильтруют и осаждают CH_3OH из р-ра в пиридине, получают VII, т. пл. 147—147,5° (разл.). К 7,12 *г* VII в 25 *мл* CH_3OH прибавляют 3,3 *мл* конц. HCl в 5 *мл* воды, подогревают, р-р фильтруют и разбавляют ацетоном, получают хлоргидрат VII (VII и его хлоргидрат представляют собой, по-видимому, димеры или полимеры). Сообщение I см. РЖХим, 1958, 25065.

А. Файнзильберг

28699. **Конденсация окиси мезитила и триоксиметилена с помощью ионообменной смолы.** **Виман, Тхи Тхуань Са Лэ** (Condensation de l'oxyde de mésityle et du trioxyméthylène à l'aide d'échangeurs d'ions. Wiemann Joseph, Thi Thuan Sa-Le, m-me), C. r. Acad. sci. 1957, 245, № 18, 1552—1553 (франц.)

При нагревании (26 час., 95°) смеси окиси мезитила с триоксиметиленом в присутствии анионообменной смолы образуются кетоны $(CH_3)_2C=CHCOCH_2CH_2OH$ (I), т. кип. 92—94°/14 *мм*, и $(CH_3)_2C=CHCOCH(CH_2OH)_2$ (II), т. кип. 135—140°/15 *мм*, т. пл. 66—67°. I гидрируется над скелетным Ni в соединение $C_7H_{14}O$, т. кип. 100—102°/13 *мм*, $n^{21}D$ 1,4424, d_4^{21} 0,967, гидролизующееся 10%-ным р-ром KOH в смесь 4-метилпентанона-2; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 95—96°, и винилизобутилкетона; ДНФГ, т. пл. 115—116°; семикарбазон, т. пл. 171—172°. При гидрировании II над скелетным Ni получается I и в-во, т. кип. 148—150°/15 *мм*. Д. Витковский

28700. **Эфиры *n*-ацилфенолов как побочные продукты каталитической конденсации фенола с жирными кислотами в присутствии активированной глины.** Ватанабэ (Watanabe Seiichi), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 9, 1086—1087 (японск.)

Побочные продукты, образующиеся наряду с фениловым эфиром лауриновой к-ты (I) при конденсации фенола (II) с лауриновой к-той в присутствии активированной глины (см. РЖХим, 1958, 22298), идентифицированы как *n*-лауроксилаурофенон (III), т. пл. 76,5—77,5°, и *n*-оксилаурофенон (IV), т. пл. 71—71,5°. Аналогичные побочные продукты образуются при конденсации I с другими к-тами (190°, 2 часа, 10% активированной глины) по схеме: $C_6H_5OCOR + C_6H_5OCOR \rightarrow RCOC_6H_4OCOR + I$; $RCOC_6H_4OH + RCOOH \rightarrow RCOC_6H_4OCOR + H_2O$ и $RCOC_6H_4OCOR + I \rightarrow RCOC_6H_4OH + C_6H_5OCOR$. Получены: из каприловой к-ты *n*-каприлоксикаприлофенон, т. пл. 56—57°, и *n*-оксикаприлоксифенон, т. пл. 62—63,5°; из каприновой к-ты *n*-каприноксикапринофенон, т. пл. 67—68°, *n*-оксикапринофенон, т. пл. 64—65°; из миристиновой к-ты *n*-миристиноксимиристинофенон, т. пл. 83—83,5°, и *n*-оксимиристинофенон, т. пл. 78—80°; из пальмитиновой к-ты *n*-пальмитиноксипальмитинофенон, т. пл. 87—88°, и *n*-оксипальмитинофенон, т. пл. 84,5—86°; из стеариновой к-ты *n*-стеариноксистеаринофенон, т. пл. 90—91°, и *n*-оксистеаринофенон, т. пл. 87—89°. Предложенные схемы подтверждены образованием III и IV при нагревании I до 190° (2 часа) в присутствии активированной глины; образованием III в тех же условиях при нагревании IV с лауриновой к-той; и образованием I и IV при нагревании в аналогичных условиях III с II. Л. Яновская

28701. **Реакции фенацилгалогенидов с реагентами Гриньяра. Синтез дибензилкетонов и дезоксибензоинов.** Хуан (The reaction of phenacyl halides with Grignard reagents. A synthesis of dibenzyl ketones and deoxybenzions. Huang R. L.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 4089—4092 (англ.)

Действием ароматич. Mg-органич. соединений (МС) на $C_6H_5COCH_2Cl$ (I) и последующей перегруппировкой образующегося $C_6H_5C(R)(OMgX)CH_2Cl$ (II) получены дибензилкетон (III), дезоксибензоин (IV) и их производные. Выбранные условия перегруппировки соответствовали способности арильных радикалов к миграции. Так, при $R = n\text{-}CH_3OC_6H_4$ или $n\text{-}CH_3C_6H_4$ миграция имела место в кипящем эфире, а для осуществления перегруппировки II ($R = C_6H_5$), требовалось нагревание при 80° и выше. К р-ру 0,12 моля МС в 75 *мл* эфира прибавляют за ~20 мин. 0,1 моля I в 50 *мл* эфира, затем по методу А кипятят 2 часа; по методу Б отгоняют эфир, прибавляют C_6H_6 и кипятят при 78—80° 4 часа; по методу В эфир заменяют *n*-ксилолом. Из I и C_6H_5MgBr по методу Б получают IV с выходом 62%. I с $C_6H_5CH_2MgCl$ (V) дает по методу В III, выход 39%, т. кип. 137—138°/1 *мм*, $n^{23}D$ 1,5737, т. пл. ~29°; оксим, т. пл. 123—125°; семикарбазон, т. пл. 122—123°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 98—99° (из сп.-этилацетата). Из I и $n\text{-}CH_3C_6H_4MgBr$ по методу А синтезируют 4-метилдезоксибензоин, выход 64%, т. кип. 140°/0,4 *мм*, т. пл. 94—97° (из циклогексана); оксим, т. пл. 102—103,5° (из сп.). К эфирному р-ру 5 *г* I прибавляют р-р $n\text{-}CH_3OC_6H_4MgBr$, кипятят 2 часа и выделяют 3,2 *г* 4-метоксидезоксибензоина, т. пл. 96—98° (из CH_3OH); ДНФГ, т. пл. 198° (из этилацетата). При р-ции I с $n\text{-}ClC_6H_4MgBr$ получают, вероятно, смесь 4-хлор- и 4'-хлордезоксибензоина, выход 50%, т. пл. 92—95° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 205—212°. При действии $o\text{-}CH_3C_6H_4MgBr$ на I образуется смесь изомеров с выходом 25%, т. кип. ~140°/1 *мм*; ДНФГ, т. пл. 167—181°. Из $n\text{-}CH_3OC_6H_4COCH_2Br$ и V по методу А получают *n*-метоксидибензилкетон, выход 49%, т. кип. 140—142°/0,4 *мм*, $n^{23}D$ 1,5751; оксим, т. пл. 102—105° (из водн. сп.). П. Аронович

28702. **Об этерификации *o,o'*-дизамещенных бензойных кислот.** Какья, Валь (Sur l'estérification des acides benzoiques *o-o'*-disubstitués. Cachia Marc, Wahl Henri), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 15, 1249—1252 (франц.)

Описан способ этерификации 2,6-диметилтерефталевой (I), 2,6-диметилбензойной (II) и 2,6-диметил-4-бромбензойной (III) к-т. Вследствие пространственных затруднений диэфир I не удается получить нагреванием I со спиртом в присутствии к-т. При действии $(CH_3)_2SO_4$ (IV) на I в щел. среде получена 3,5-диметил-4-карбометоксибензойная к-та (V). Эти результаты объясняются значительно бо́льшей скоростью омыления эфирной группы, не имеющей заместителей в *o,o'*-положениях; наоборот, омыление второй эфирной группы тормозится вследствие наличия CH_3-группы в соседних положениях. К р-ру 20 *г* I в 150 *мл* CH_3OH прибавляют попеременно IV (1,5 моля на моль I) и р-р KOH в CH_3OH, разбавляют водой и подкисляют, получают 18 *г* V. Если р-цию заканчивают в кислой среде и кипятят затем 1 час, то при разбавлении выделяют 19 *г* диметилового эфира I. К р-ру 5 *г* II или III в 25 *мл* р-ра NaOH в воде или CH_3OH прибавляют постепенно при 50—60° IV и р-р NaOH; при разбавлении выпадает метиловый эфир (4,5 *г*) II или III. П. Аронович

28703. **Синтез промежуточного продукта для получения хлорамфеникола и проведения некоторых родственных конденсаций.** Гао И-шэн, Пань Бо-чуань, Лу Шунь-син, Сю Сю-жун, Чэнь Чжи-хао (Synthesis of a useful intermediate for the preparation of chloramphenicol and some related condensations. Kao Yee-Sheng, Pan Pei-Chuan, Loh Shuen-Hsing, Hsu Hsiu-Uong, Chen Chi-Hao), Чжунго кэсюэ, Sci. sinica, 1956, 5, № 2, 219—227 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 23183.

28704. **О реакциях переамидирования амидов карбоновых кислот.** Ридель Н. В., Герчук М. П., Хим. наука и пром-сть, 1957, **2**, № 5, 665—666

В развитие ранее начатых работ (Герчук и др., Ж. общ. химии, 1950, **20**, 924) по изучению р-ции переамидирования (РП) амидов карбоновых к-т найдено, что РП катализируются HCl и проходят с хорошими выходами. Так, нагревание (180—190°, 45 мин.) CH_3CONH_2 (I) и $C_6H_5NH_2$ (II) в присутствии HCl приводит к $CH_3CONHC_6H_5$ (III) с выходом 75%. Аналогично, из I и $2\text{-}CH_3C_6H_4NH_2$ (IV) или из I и $4\text{-}NH_2C_6H_4N(CH_3)_2$ (V) получают $2\text{-}CH_3CONHC_6H_4CH_3$ (VI) и $4\text{-}CH_3CONHC_6H_4N(CH_3)_2$ (VII), соответственно, с хорошим выходом. Установлено, что с HCl р-ция $CH_3CONHR + R'NH_2 \rightarrow CH_3CONHR' + RNH_2$ проходит за 45 мин. при 180—190°, что позволяет с ~100%-ным выходом получать IV и III из VI и II, VI и II из IV и III, V и III из VII и II, а также $4\text{-}CH_3OC_6H_4NH_2$ и

III из 4-$CH_3OC_6H_4NHCOCH_3$ и **II**. Отдельные случаи РП могут быть использованы в пром-сти, напр., для синтеза 4-$NO_2C_6H_4NH_2$ нагреванием 4-$NO_2C_6H_4NHCOCH_3$ с II или получения 4-$NH_2C_6H_4SO_2NH_2$ нагреванием 4-$CH_3CONHC_6H_4SO_2NH_2$ с **II** в присутствии HCl.

В. Скородумов

28705. **Исследование в ряду хроманона-4. I. 3-арилоксипропионовые кислоты. Колонж, Гийо** (Étude sur les chromanones-4. I. Aryloxy-3 alcanoïques. Colonge J., Guyot A.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 10, 1228—1231 (франц.)

Взаимодействием одноатомных и двухатомных фенолов с $CH_2=CRCN$, (I), где R = H (**Ia**) или CH_3 (**Iб**), синтезированы $ArOCH_2CHRCN$ (**II**) и $Ar(OCH_2CHRCN)_2$ (**III**). При омылении III (R = H) и **II** получены соответственно $Ar(OCH_2CH_2COOH)_2$ (**IV**) и $ArOCH_2CHRCOOH$ (**V**). Синтез V (R = CH_3) (**Va**) осуществлен также взаимодействием фенолятов с Na-солью $ClCH_2CH(CH_3)COOH$ (**VI** к-та). Взаимодействием **II** (R = H) (**IIa**) с HCl (газ) в среде бутанола и эфира получены $ArOCH_2CH_2C(=NH)OC_4H_9 \cdot HCl$, которые действием воды превращены в $ArOCH_2CH_2COOC_4H_9$ (**VII**). К 85 *г* $CH_3C(OH)(CN)CH_3$ (**VIII**) прибавляют за 1,5 часа при $\leqslant 40°$ 102 *г* $(CH_3CO)_2O$ с 4 каплями H_2SO_4 и нейтрализуют NaOH, получают ацетат **VIII** (**IX**), выход 80%, т. кип. 77°/19 *мм*, d_4^{21} 0,994, $n^{21}D$ 1,4064. Пиролизом IX в токе N_2 при 450° получают **Iб**, выход 80%, т. кип. 88—89°, $n^{21}D$ 1,4004, d_4^{21} 0,809. Охлажд. до 0° смесь 123 *г* **Iб** и 200 *мл* абс. эфира насыщают сухим HCl и оставляют на 18 час. при 0°, получают $ClCH_2CH(CH_3)CN$ (X), выход 71%, т. кип. 90—91°/45 *мм*, $n^{22}D$ 1,4337, d_4^{22} 1,072. Смесь 130 *г* **X** и 1 *л* конц. HCl кипятят 3 часа и извлекают эфиром, получают **VI**, выход 80%, т. кип. 117—118°/28 *мм*, $n^{27}D$ 1,4430, d_4^{24} 1,2046. Смесь фенола (XI), Na (1,2 *г* на 1 моль **XI**) и небольшого избытка **Ia** кипятят 20 час., получают **II** (Ar = C_6H_5, R = H), выход 45%. Аналогично получают следующие **II** (указаны Ar, R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С): 2-$CH_3C_6H_4$, H, 42, 165—166/20, 30 (из сп.); 3-$CH_3C_6H_4$, H, 46, 161/18, —, $n^{27}D$ 1,518, d_4^{27} 1,045); 4-$CH_3C_6H_4$, H, 41, 166/20, 48 (из бзл.); нафтил-1, H, 74, —, 65,5 (из петр. эф.); нафтил-2, H, 43, —, 105 (из сп.); 2-$CH_3OC_6H_4$, H, 21, —, 66 (из сп.); 3-$CH_3OC_6H_4$, H, 49, 158—159/5 (188—189/16), 28,5; 4-$CH_3OC_6H_4$, H, 76, —, 64 (из сп.); C_6H_5, CH_3, 1,5, 144—146/18, —; 4-$CH_3OC_6H_4$, CH_3, 3,5, 147—148/12, 51,5 (из сп.); и следующие III (указаны Ar, R, выход в %, т. пл. в °С): фенилен 1,2, H, 45, 121 (из воды); фенилен-1,3, H, 57, 112 (из сп.); фенилен-1,4, H, 47, 141 (из сп.). Смесь 100 *г* **II** (или **III**) и 1 *л* конц. HCl кипятят 10—20 час. и извлекают C_6H_6; описанным способом получают: **Va** (Ar = 4-$CH_3C_6H_4$), выход 43%, т. пл. 90° (из воды), и следующие **IV** (указаны Ar, выход в %, т. пл. в °С): фенилен-1,2, 70, 155; фенилен-1,3, 93, 177; фенилен-1,4, 87, 200; получены следующие V с R = H (указаны Ar, выход в %, т. пл. в °С): C_6H_5, 74, 98; 2-$CH_3C_6H_4$, 55, 104; 3-$CH_3C_6H_4$, 40, 146; 4-$CH_3C_6H_4$, 55, 92; 2-$CH_3OC_6H_4$, 65, 132; 3-$CH_3OC_6H_4$, 56, 83; 4-$CH_3OC_6H_4$, 53, 109. К р-ру 47 *г* **XI** и 30 *г* 85%-ного KOH в 100 *мл* воды прибавляют за 15 мин. р-р 66 *г* VI и 45 *г* $NaHCO_3$ в 250 *мл* воды, нагревают 1,5 часа при 90°, подкисляют и извлекают эфиром, получают **Va** (Ar = C_6H_5), выход 11%, т. пл. 85° (из воды). Аналогично получают следующие **Va** (указаны Ar, выход в %, т. пл. в °С): 2-$CH_3C_6H_4$, 7, 74 (из воды); 3-$CH_3C_6H_4$, 8,4 54 (из воды) (т. кип. 208°/28 *мм*); нафтил-2, 4, 134 (из воды). Охлажд. до 0° эквимолекулярную смесь **IIa** бутанола и абс. эфира насыщают сухим HCl, оставляют при 0° на ~12 час., обрабатывают льдом и извлекают эфиром; описанным способом получают следующие **VII** (указаны Ar, выход в %, т. кип. в °С/*мм*): C_6H_5, 76, 174/20; 2-$CH_3C_6H_4$, 84, 141/3; 3-$CH_3C_6H_4$, 80, 183/20; 4-$CH_3C_6H_4$, 80, 188/20. А. Травин

28706. **Присоединение лактамов к окиси стирола и фенилацетилену и получение *цис-транс*-изомеров N-стириллактамов. Цигенбейн, Франке** (Über die Addition von Lactamen an Styroloxyd und Phenylacetylen und die Darstellung von *cis*- und *trans*-isomeren N-Styryl-lactamen. Ziegenbein Willi, Franke Walter), Chem. Ber., 1957, 90, № 10, 2291—2301 (нем.)

Конденсацией окиси стирила (I) с ω-капролактамом (II), ω-энантолактамом (III) и 2-пирролидоном (IV) синтезированы N-(β-окси-β-фенилэтил)-лактамы, $C_6H_5CHOHCH_2\overline{NCO(CH_2)_{n-1}CH_2}$ (**V**), из которых получены далее N-стириллактамы $C_6H_5CH=CH\overline{NCO(CH_2)_{n-1}CH_2}$ (**VI**) в их *транс*-изомерной форме. Последние синтезированы также нагреванием **II** и **IV** с $C_6H_5C\equiv CH$ (**VII**) при 180—210°. При 150—160° р-ция **II** и **III** с **VII** приводит к термически неустойчивым *цис*-VI, превращающимся при нагревании в *транс*-изомеры. Смесь 0,5 моля **III**, 0,5 моля **I** и небольшого кол-ва NaOH нагревают 12—14 час. при 120° в атмосфере N_2 и полученную при перегонке фракцию 195—220°/1 *мм* (30 *г*) очищают кристаллизацией из эфира; получают **V** ($n = 6$), т. пл. 87—88°. Аналогично получают **V** ($n = 5$) (**Va**), выход 40 *г* (из 0,5 моля **II**), т. кип. 195—202°/1,5 *мм*, т. пл. 88—89° (из эф.), и **V** ($n = 3$), выход 140 *г* (из 1,3 моля **IV**), т. пл. 117—118° (из бзл.). В тех же условиях при р-ции **I** с пиперидином и морфолином (**VIII**) получены соответственно N-(β-окси-β-фенилэтил)-пиперидин, выход 95%, и N-(β-окси-β-фенилэтил)-морфолин, выход 94,5%. К 114 *г* **Va** постепенно прибавляют при охлаждении 130 *мл* $SOCl_2$, нагревают 2 часа при 45—50°, отгоняют в вакууме избыток $SOCl_2$, остаток растворяют в C_6H_6, обрабатывают 200 *мл* воды, водн. р-р нейтрализуют $NaHCO_3$ и извлекают C_6H_6; полученную при перегонке фракцию 185—235°/2 *мм* (60 *г*) очищают кристаллизацией из смеси эфира и C_6H_6; получают *транс*-**VI** ($n = 5$) (**VIa**), т. пл. 117—118°. Аналогично получают *транс*-**VI** ($n = 6$), т. пл. 90—100° (из эф.-бзл.), и *транс*-**VI** ($n = 3$) (**VIб**), выход ~ **14** *г* (из 32 *г* **Vб**), т. пл. 128—129° (из эф-бзл.). К 23 *г* расплавленного **II** прибавляют суспензию 1—2 *г* Na в 4—5 *г* C_6H_6 и 20 *г* **VII** и нагревают 6—7 час. при 200—210°; полученную при перегонке фракцию 180—210°/2 *мм* (24 *г*) очищают кристаллизацией из смеси эфира и C_6H_6; получают **VIa**. Аналогично (8 час. при 180—200°) из **IV** и **VII** получают **VIб**. Смесь 31 *г* **III**, 1—2 *г* тонкоизмельченного Na и 24 *г* **VII** нагревают 8 час. при 160°; полученную при перегонке фракцию 130—175°/1 *мм* (17 *г*) растворяют в эфире и оставляют в рефрижераторе; получают *цис*-**VI** ($n = 6$), т. пл. 55—56°. Смесь 115 *г* **II**, 5 *г* Na в C_6H_6 и 100 *г* **VII** нагревают 8 час. при 150—160°; полученную при перегонке фракцию 162—179°/2 *мм* растворяют в эфире и охлаждают до —60°; получают *цис*-**VI** ($n = 5$) (**VIв**), т. кип. 168°/3 *мм*, т. пл. 47—48; (из эф. или *изо*-C_3H_7OH). Гидрирование **VIa** и **VIв** над скелетным Ni (50—100°, 100 *ат*) приводит к N-(β-фенилэтил)-ω-капролактаму, т. пл. 45—46°. Смесь 11 *г* $C_6H_5CH_2CHO$ и 15,5 *г* перегнанного над Na **VIII** нагревают 5 час. при 110—120° и полученную при перегонке фракцию 175—183°/12 *мм* (9,5 *г*) очищают кристаллизацией из эфира; получают N-стирилморфолин, т. пл. 77—78°. А. Травин

28707. **О некоторых продуктах хлорирования 3-бензилфталида и 3-бензальфталида. Берти, Бернетти** (Su alcuni prodotti di clorurazione della 3-benzilftalide e della 3-benzalftalide. Berti Giancarlo, Bernetti Raffaele), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 6, 688—706 (итал.)

При хлорировании 3-бензилфталида (I) получается

в-во $C_{15}H_{10}OCl_4$ (II), подробно не исследованное, и смесь *транс*-(IIIa) и *цис*-(IIIб) 3-(α-хлорбензаль)-фталидов. Хлорирование *цис*-(IVa) и транс-(IVб) 3-бензальфталида приводит к IIIa и IIIб, а также к *эритро*-(Va) и *трео*-(Vб) формам 3-хлор-3-(α-хлорбензил)-фталида. Таутомерная форма Va и Vб — *о*-(α-хлорфенилацетил)-бензоилхлорид в равновесии присутствует, вероятно, в весьма малом кол-ве, так как Va и Vб не переходят друг в друга при ~20°; при кипячении же с CH_3OH они претерпевают сольволиз с образованием в-ва (VI), имеющего строение 3-метокси-3-(α-хлорбензил)-фталида или метилового эфира *о*-(α-хлорфенилацетил)-бензойной к-ты. Гидрирование VI приводит к в-ву (VII), строение которого соответствует 3-метокси-3-бензилфталиду или метиловому эфиру *о*-фенилацетилбензойной к-ты. Пространственное строение IIIa и IIIб выбрано на основании их УФ-спектров и УФ-спектров IVa и IVб. Va и Vб отщепляют HCl с образованием IIIa и IIIб, причем эта р-ция проходит стереоспецифично и направление ее зависит от условий р-ции; в условиях, благоприятствующих ионной р-ции (CH_3COOK в CH_3COOH) наряду с IIIa и IIIб также образуется не идентифицированное соединение, содержащее ацетоксигруппы. IIIa и IIIб получаются из IVa и IVб не через Va и Vб и не прямым радикальным хлорированием, но, по-видимому, с отщеплением протона от промежуточного карбониевого или хлорониевого иона. К р-ру 5 *г* IVб в 150 *мл* CCl_4 прибавляют при −10° 25 *г* 7%-ного р-ра Cl_2 в CCl_4. После стояния в течение 12 час. в холодильнике промывают водой, р-ритель испаряют и кристаллы разделяют сначала механически, а затем кристаллизацией. Общий выход кристаллич. продуктов 5,1 *г*, состав которых 70% Va, т. пл. 126—128° (из бзл.-бзн.), 12% Vб, т. пл. 169—171° (из бзл.-бзн.), следы IIIa, т. пл. 135—136° (из CH_3OH), и 18% IIIб, т. пл. 170—171° (из CH_3OH). При проведении р-ции при 65° неочищ. продукт р-ции содержит на основании УФ-спектроскопич. анализа 8,5% Va, 90% Vб, 1% IIIa и 0,5% IIIб. При хлорировании 20 *г* IVб при 15° в $CHCl_3$ выделяют 20 *г* кристаллич. продукта, состав которого 55% Va, 30% Vб, 3% IIIa и 12% IIIб. Хлорирование 1 *г* IVб при 10 или 70° в лед. CH_3COOH приводит только к Va с выходом 0,15 или 0,35 *г*. 0,2 *г* IVa при хлорировании в CCl_4 при 0° дают 0,12 *г* Vб; в маточном р-ре остается смесь IIIa, IIIб, Va, Vб, в которой спектрофотометрически определено 3% IIIa и 4% IIIб. Действие на 5 *г* IVб 4,7 *г* PCl_5 при 140° приводит к IIIб и Vб; остающийся маслянистый продукт после кипячения с CH_3OH дает VI. При проведении р-ции с двойным кол-вом PCl_5 при 160° получаются только IIIa и IIIб. 5 *г* I и 9,5 *г* PCl_5 нагревают за 1 час до 140° и выдерживают при этой т-ре 30 мин., при этом отгоняется 4 *г* PCl_3. Продукт р-ции обрабатывают бензолом, причем остается 0,8 *г* II, т. пл. 295° (разл.; из бзл.). После испарения бензола продукт перегоняют при 1 *мм* и 230—260° (т-ра бани), получают 2 *г* смеси IIIa и IIIб. При гидрировании IIIa или IIIб над Pd/C или $PdO_2/CaCO_3$ в спирте образуется I. Р-р 0,2 *г* IIIa в 10 *мл* спирта кипятят 1 час с 0,2 *г* порошка меди и 0,4 *г* порошка цинка, получают 0,02 *г* IVб. Из IIIб в аналогичных условиях получают 0,06 *г* IVб. 1 *г* Vб кипятят с 10 *мл* CH_3OH 6 час., выделяют 0,4 *г* VI, т. пл. 132—134° (из бзн.-бзл.); расплавленный продукт после застывания вновь плавится при 146—148°. В этих условиях Va также дает VI. Гидрирование VI в спирте над $PdO_2/CaCO_3$ приводит к VII, т. пл. 112—114° (из CH_3OH). Нагревание Va при 180° 15 мин. дает соотношение IIIa : IIIб 27,5 : 72,5; при нагревании Vб в тех же условиях соотношение 58 : 42. При 5 мин. нагревании соотношения составляют соответственно 14 : 86 и 70 : 30. Нагревание IIIa в присутствии кристаллика J_2 при 200—210° дает за 2 часа 72,4% IIIa и 27,6% IIIб; за 5 час. 68,0% IIIa и 32,0% IIIб. Для IIIб в тех же условиях получают соответственно: 41,6, 58,4, 61,6 и 38,4%.

В. Беликов

28708. Влияние нитрующей смеси и других факторов на образование орто- и пара-нитрофенолов. Бирун А. М., Сб. тр. Всес. заочн. инж.-строит. ин-т, 1957, 1, 115—128

Изучается р-ция нитрования C_6H_5OH (I) действием HNO_3 различной конц-ии. Наилучшие результаты [выход смеси 2-(II) и 4-$NO_2C_6H_4OH$ (III) 75—78,5% при, примерно равном содержании II и III] получают в случае применения 50%-ной к-ты, молярном соотношении к-ты к I = 3 : 1 и т-ре 20—25°; увеличение кол-ва к-ты до 7 : 1 незначительно сказывается на увеличение выхода II и III, но получается продукт менее загрязненный смолами. При повышении конц-ии HNO_3 до 65% изменение т-ры резче сказывается на соотношении изомеров; при более высокой т-ре больше образуется II. I, разб. 10%-ным кол-вом воды, со скоростью 5—10 капель в 1 мин. прибавляют к HNO_3, размешивают 1 час, продукт нитрования отделяют декантацией (или всю реакционную массу нейтрализуют NaOH на конго), II перегонят с перегретым паром, остаток кипятят с конц. HCl, отделяют смолу, р-р очищают углем, по охлаждении получают III.

В. Скородумов

28709. Конденсация фенолов с нитробензальдегидами. Драйвер, Мок (The condensation of phenols with nitrobenzaldehydes. Driver J. E., Mok S. F. miss), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3914—3918 (англ.)

При конденсации *о*-(I), *м*-(II) и *п*-(III) нитробензальдегидов с различными фенолами получены производные трифенилметана, причем замещение происходит всегда в пара-положение к гидроксильной группе. Смолообразование при этих р-циях затрудняется дезактивацией реакционных центров нитрогруппой; замещение этих центров действует в том же направлении. Полученные трифенилметаны образуют молекулярные соединения с ароматич. углеводородами. К р-ру 7,6 *г* II и 9,4 *г* C_6H_5OH (IV) в 35 *мл* CH_3COOH при 3—4° прибавляют р-р 3 *мл* H_2SO_4 в 15 *мл* CH_3COOH, выдерживают 48 час. при 0—5° и выливают на лед. Выделившуюся смолу извлекают горячим бензолом. Получают 4,4′-диокси-3″-нитротрифенилметан (V)·$2C_6H_6$, выход 45%, т. пл. 72°; V, т. пл. 158,5° (из водн. сп., эф.-петр. эф., *п*-ксилола); V·$C_6H_5CH_3$, т. пл. 150—157,5°; диацетильное производное (ДАП) V, т. пл. 98,5° (из сп.); дибензоильное производное (ДБП) V, т. пл. 145—146° (из петр. эф., CCl_4). Аналогично при взаимодействии II с *м*-крезолом (VI) при выдержке 8 час. получают 4,4′-диокси-2,2′-диметил-3″-нитротрифенилметан (VII) в виде VII·$2C_6H_6$, выход 44%, т. пл. 85—90° (из бзл.); 2 VII·H_2O, т. пл. 140° (из водн. сп.); VII, т. пл. 171—172°; ДАП VII, т. пл. 156 (из сп.); ДБП VII, т. пл. 173,5—175° (из петр. эф.). При конденсации II и *о*-крезола (VIII) (выдержка 24 часа) получают 4,4′-диокси-3,3′-диметил-3″-нитротрифенилметан (IX) в виде IX·C_6H_6, выход 70%, т. пл. 63—68°; IX спекается при 63°, точка плавления неопределенна; ДАП IX, т. пл. 163° (из сп.). Из II и *п*-крезола (X) (выдержка 44 часа) получают 2,2′-диокси-5,5′диметил-3″-нитртрифенилметан, т. пл. 144° (из петр. эф.); ДАП, т. пл. 131° (из сп.). Конденсация III и IV (выдержка 18 час.) приводит к 4,4′-диокси-4″-нитротрифенилметану (XI), выделенному в виде XI·$2C_6H_6$, выход 36%, т. пл. 49—57°; XI·$C_6H_5CH_3$, т. пл. 45—50°; XI, т. пл. 86—87; тетрабромпроизводное XI, т. пл. 211°. III и VI дают 4,4′-диокси-2,2′-диметил-4″-нитротрифенилметан (XII), выделенный в виде XII·$2C_6H_6$, т. пл. 88—

94°, затвердевает и вновь плавится при 100—110°; XII, т. пл. 203,5—204,5° (из водн. сп.). **III** и **X** дают аморфный продукт с т. пл. 210—220°. **I** и **IV** дают 4,4′-диокси-2″-нитротрифенилметан (**XIII**), выделенный в виде **XIII** · C_6H_6, выход 50%, т. пл. 162—163°; **XIII**, т. пл. 163° (из сп.). Конденсация **I** с **VI** приводит к 4,4′-диокси-2,2′-диметил-2″-нитротрифенилметану, т. пл. 236—238° (из бзл.). Из **I** и **X** получают 2,2′-диокси-5,5′-диметил-2″-нитротрифенилметан, выход 66%, т. пл. 176—177°. Получающийся из **I** и **VIII** 4,4′-диокси-3,3′-диметил-2″-нитротрифенилметан (**XIV**) выделяют в виде 2**XIV** · C_6H_6, выход 50%, т. пл. 100—110°; 2**XIV** · $C_6H_5CH_3$, т. пл. 95—110°; **XIV** · C_6H_5Cl, т. пл. 85—100°; **XIV**, т. пл. 138—139° (из сп., десольватируется при 100°/3—5 *мм*). Конденсация анизола с **II** (выдержка 4 дня, извлечение эфиром) приводит к 4,4′-диметокси-3″-нитротрифенилметану (**XV**), выход 55%, т. пл. 73—75° (из петр. эф.). **XV** получается также при метилировании **V**. При конденсации 2,6-диметилфенола с **II** получается 4,4′-диокси-3,5,3′,5′-тетраметил-3″-нитротрифенилметан (**XVI**), выход 85%, т. пл. 146° (из петр. эф.); 3**XVI** · $2C_6H_6$, т. пл. ~ 100°; 3**XVI** · 2*n*-$C_6H_4(CH_3)_2$, т. пл. 104°; 3**XVI** · $2C_6H_5CH_3$, т. пл. ~ 100°. Гидрирование 20 *г* **V** в 100 *мл* спирта над PtO_2 дает 2,2 *г* 3-амино-4′,4″-диокситрифенилметана (**XVII**). Аналогично из **XV** получают 3-амино-4′,4″-диметокситрифенилметан; хлоргидрат, т. пл. ~ 120°. К кипящему р-ру 7 молей $FeSO_4$ в 150 *мл* воды прибавляют р-р 15 *г* **V** в 10 *мл* 12%-ного водн. NH_3 в 50 *мл* спирта, добавляют избыток аммиака и кипятят еще 10—15 мин. Извлекают эфиром и выделяют **XVII** · C_6H_6, выход 6,8 *г*, т. пл ~ 110°; **XVII**, т. пл. 168° (из водн. сп.); **XVII** · $C_6H_5CH_3$, т. пл. 80—90°. Аналогично из **VII** получают 3-амино-4′,4″-диокси-2′,2″-диметилтрифенилметан, т. пл. 245—247° (из водн. сп.), а из **XI** 4-амино-4′,4″-диокситрифенилметан (**XVIII**), т. пл. 219—221° (из водн. сп.). Дезаминирование **XVIII** через диазосоединение приводит к лейкоаурину, т. пл. 233—235°.

В. Беликов

28710. **Изучение синтеза *п*-нитроацетофенона и утилизация побочных продуктов. I. Получение *п*-нитроацетофенона каталитическим окислением. К и м у р а. II. Утилизация 1-этил-2-нитробензола. К и м у р а, Я м а д а** (K i m u r a T a k e s h i, Y a m a d a S h u n i c h i), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 8, 884—887; 888—890 (японск.; рез. англ.)

I. При поисках новых путей синтеза хлорамфеникола найден очень простой и экономичный метод получения $4\text{-}NO_2C_6H_4COCH_2Br$ и, особенно $4\text{-}NO_2C_6H_4COCH_3$ (**I**), состоящий в жидкофазном окислении ~ 80%-ного $4\text{-}NO_2C_6H_4C_2H_5$ (**II**) в присутствии ~ 1% различных катализаторов при 130—140° и скорости подачи O_2 15 *мл/мин.* Из испытанных в качестве катализаторов V_2O_5 (**III**), $Cr(OH)_3$ (**IV**) [из $Cr(NO_3)_3$], Cr_2O_3 (**V**), CrO, $(CH_3COO)_3Cr \cdot H_2O$ (**VI**), $Mn(OH)_2$, MnO_2 (**VII**), $(CH_3COO)_3Mn$, $Fe(OH)_3$, Fe_2O_3, $Co(OH)_2$ (**VIII**) (из $Co(NO_3)_2$), CoO, $(CH_3COO)_2Co$, $Ni(OH)_2$, NiO, $Cu(OH)_2$, CuO, $(CH_3COO)_2Cu$, $(CH_3COO)_2Zn$, MoO_3, $(CH_3COO)_2Pb$ и смеси $Cr(OH)_3$ с MnO_2 наилучшие результаты показывают **IV**, **VI** и **VIII** в течение 6, 8,5 и 6 час., с выходом **I** 21,7, 20,9 и 18,5 мол.% при образовании $4\text{-}NO_2C_6H_4COOH$ 2,98, 2,86 и 3,06 мол.% соответственно.

II. Для утилизации $2\text{-}NO_2C_6H_4C_2H_5$ (**IX**), получаемого наряду с **II** при нитровании $C_2H_5C_6H_5$, предлагаются пути превращения **IX** в $2\text{-}NO_2C_6H_4COOH$ (**X**), $2,4\text{-}(NO_2)_2\text{-}6\text{-}C_2H_5C_6H_2OH$ (**XI**), $2,4\text{-}(OCN)_2C_6H_3C_2H_5$ (**XII**) и индол (**XIII**). Каталитич. окислением при 130—140° над различными катализаторами (**III**, **IV**, **V**, **VII**, **VIII**, Co_3O_4) **IX** превращают в смесь $2\text{-}NO_2C_6H_4COCH_3$ (**XIV**) и **X** (до 18,3 и 3,4 мол. % в случае применения **IV**). Перевод **XIV** в **X** может быть осуществлен через $2\text{-}NO_2C_6H_4COCCl_3$. Восстановлением **IX** до $2\text{-}NH_2C_6H_4\text{-}C_2H_5$, заменой NH_2-группы на OH- и нитрованием может быть получен **XI**; нитрованием **IX** получают $2,4\text{-}(NO_2)_2C_6H_3C_2H_5$; его восстанавливают в $2,4\text{-}(NH_2)_2\text{-}C_6H_3C_2H_5$ и последний превращают в **XII**. При каталитич. действии TiO_2, CrCu/C, Al_2O_3/C, V_2O_5/C, SiO_2 или C (660—680°) из **IX** может быть получен **XIII** с выходом до 54,5%.

В. Скородумов

28711. **О 5-нитро- и 3-нитро-2,4-дихлорбензойных кислотах. Г о л ь д ш т е й н, Ш а ф** (Sur les acides nitro-5- et nitro-3-dichloro-2,4-benzoïques. G o l d s t e i n H e n r i, S c h a a f E u g è n e), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 5, 1187—1188 (франц.)

Показано, что при нитровании 2,4-дихлорбензойной к-ты (**I**), кроме 5-нитро-**I** (**IIа**), образуется также 3-нитро-**I** (**IIб**). К 7 *мл* HNO_3 (*d* 1,52) и 150 *мл* конц. H_2SO_4 добавляют 30 *г* **I**, через 2 часа выливают на лед, продукт р-ции растворяют в разб. р-ре Na_2CO_3, фильтруют, р-р упаривают и отделяют Na-соль **IIа** (выход **IIа** 24,6 *г*). Маточный р-р упаривают, подкисляют, отделяют смесь **IIа** и **IIб**, из которой экстрагируют бензолом **IIа**, из остатка через Ва-соль выделяют 1,4 *г* **IIб**, т. пл. 215°. Метиловый эфир (МЭ) **IIа** (из хлорангидрида **IIа** (**III**) и CH_3OH), выход 96%, т. пл. 62° (из CH_3OH); этиловый эфир (ЭЭ) (из **III** и C_2H_5OH), выход 97%, т. пл. 57°, амид (из **III** и NH_3) выход 94%, т. пл. 163° (из разб. сп.); анилид, выход 98%, т. пл. 175° (из разб. сп.). Аналогично получены (указано в-во, выход в %, т. пл. в °С): МЭ **IIб**, 90, 96; ЭЭ **IIб**, 86, 84; амид **IIб**, 95, 172; анилид **IIб**, 73, 175. При гидрировании **IIб** в р-ре CH_3OH над $Pd/CaCO_3$ в присутствии KOH образуется *м*-$NH_2C_6H_4COOH$.

И. Леви

28712. **Реакции ароматических нитросоединений. I. Исследование реакции Яновского. Г и т и с С. С.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 1894—1897

Исследован механизм р-ции полинитросоединений (**Iа-е**) с ацетоном (**II**) в присутствии щелочи (р-ция Яновского). На основании различия $\lambda_{макс}$ продуктов взаимодействия 2,4-динитроанизола с ацетонкалием (478 *мμ*) и 2,4-динитрофенилацетона с CH_3OK (560 *мμ*) показано, что первый имеет структуру *A*.

Неуказанные R везде H; **Iа** R = R¹ = NO_2, **б** R = R³ = NO_2, **в** R¹ = R³ = R⁴ = NO_2, **г** R = R³ = CH_3, R¹ = R⁴ = NO_2, **д** R = R³ = CH_3, R¹ = R⁴ = NO_2. **е** R = R³ = CH_3, R¹ = R³ = R⁴ = NO_2

К Na в ксилоле (**III**) прибавляют р-р **II** в **III** (1 : 75) и через 24—26 час. получают р-р ацетоннатрия (**IV**). К р-ру **I** в **III** прибавляют р-р **IV** в **III** до образования осадка. Через 12—14 час. при 16—18° осадок фильтруют, промывают смесью **II** и **III** (1 : 1) и абс. эфиром. Берут для получения моносолей 1/20 моля **I**, 1/40 *г-атома* Na, 1/20 моля **II**; дисолей — 1/40 моля **I**, 1/10 моля **II**, 1/20 *г-атома* Na; трисолей — 1/20 моля **I**, 1/10 моля **II**, 1/40 *г-атома* Na. Получены продукты присоединения **IV** к следующим **I** (приведены **I**, т. разл. в °С): **Iа**, —; **Iб**, —; **Iв**, 55—60; **Iг**, 48; **Iд**, 49—50; **Iе**, 60—70.

Т. Краснова

28713. **Реакции ароматических нитросоединений. II. О реакции тринитроанизола и тринитрофенетола с алкоголятами. Г и т и с С. С., Г л а з А. И.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 1897—1900

На примере взаимодействия тринитроанизола (**I**) и тринитрофенетола (**II**) с алкоголятами калия ROK (**III а** R = CH_3, **б** R = C_2H_5, **в** R = C_3H_7, **г** R = *н*-C_4H_9, **д** R = *изо*-C_4H_9, **е** R = *изо*-C_5H_{11}) подтвержден ранее предложенный механизм р-ции образования окрашен-

ных соединений (Meisenheimer J., Liebigs Ann. Chem., 1902, 323, 205). Синтезированы продукты присоединения (ПП) IIIa к II и IIIб к I и установлена их идентичность. Гидролиз ПП на холоду приводит к образованию высших эфиров пикриновой к-ты 2,4,6-$(NO_2)_3$-C_6H_2OR (IVa R = *н*-C_3H_7, **б** R = *н*-C_4H_9, **в** R = *изо*-C_4H_9, **г** R = *изо*-C_5H_{11}) и при нагревании к пикратам (**V**). Предложен механизм превращения ПП в **IV** и **V**. К р-ру 0,01 моля I или II в 25—100 *мл* спирта прибавляют р-р 0,01 моля KOH в 10—15 *мл* спирта и выделяют ПП. Получены следующие ПП (приведены исходные продукты, выход в %, т. разл. в °C): **I, IIIб**, 90, 200; II, IIIв, 58, 210; I, IIIг, 89, 215—217; **I, IIIд**, 93, 220; **I**, IIIe, 59, 261—262. 1 *г* ПП растворяют в 100—150 *мл* воды и через 24 часа выделяют продукт гидролиза (приведено в-во, т. пл. в °C, выход в %): **II**, 78—79, 75; **IVa**, 43—44, 61; **IVб**, 35—36, 74; **IVв**, 52,5—53,5, 46; **IVг**, 44—45, 77. Т. Краснова

28714. Аминопроизводные 1,1-дифенилэтана. **Сокольникова М. Д., Цукерваник И. П.**, УзССР Фанлар Акад. докладлари, Докл. АН УзССР, 1957, № 9, 29—31 (рез. узб.)

$4\text{-}NO_2C_6H_4CH(C_6H_5)CH_3$ (I) и $(4\text{-}NO_2C_6H_4)_2CHCH_3$ (II) легко гидрируются в спирт. или бензольном р-ре (скелетный Ni, 100°, 120 *ат*) с образованием $4\text{-}NH_2C_6H_4\text{-}CH(C_6H_5)CH_3$ (III) [выход 65%, т. кип. 182°/14 *мм*, 189—190°/16 *мм*, 190—195°/18 *мм*; ацетильное производное (АП), т. пл. 111°; бензоильное производное (БП), т. пл. 141°; хлоргидрат (ХГ), т. пл. 153°; пикрат (ПК), т. пл. 187° (разл.)] и $(4\text{-}NH_2C_6H_4)_2CHCH_3$ (**IV**), выход 92,2%, т. пл. 121°; АП, т. пл. 194—196°; БП, т. пл. 234°; ХГ, т. пл. 280°; ПК, т. пл. 174—176°. Восстановление I и II $SnCl_2$ в CH_3COOH + конц. HCl дает выход III 46,1%, IV 64,4%. В. Скородумов

28715. Производные 4-амино-2-оксибензойной кислоты. V. Основные эфиры. **Клинтон, Ласковский, Сальвадор, Кэрролл** (Derivatives of 4-amino-2-hydroxybenzoic acid. 5. Basic ethers. Clinton R. O., Laskowski S. C., Salvador U. J., Carroll Patricia M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 9, 2290—2295 (англ.)

При поисках новых местноанестезирующих в-в синтезированы $4\text{-}NO_2\text{-}2\text{-}R_2N(CH_2)_nOC_6H_3COOH$ (I), $4\text{-}NO_2\text{-}2\text{-}R_2N(CH_2)_nOC_6H_3COOR'$ (II), $4\text{-}NO_2\text{-}2\text{-}R_2N(R''X)(CH_2)_n\text{-}OC_6H_3COOR'$ (III), $4\text{-}NH_2\text{-}2\text{-}R_2N(CH_2)_nOC_6H_3COOH$ (IV), $4\text{-}NH_2\text{-}2\text{-}R_2N(CH_2)_nOC_6H_3COOR'$ (V), $4\text{-}NH_2\text{-}2\text{-}R_2N(R''X)\text{-}(CH_2)_nOC_6H_3COOR'$ (VI), а также $4\text{-}R''NH\text{-}2\text{-}R_2N(CH_2)_n\text{-}OC_6H_3COOR'$ (VII). 0,043 моля хлоргидрата (ХГ) II, R = R' = C_2H_5, $n = 2$, 0,17 моля Na_2CO_3 и 200 *мл* 50%-ного спирта кипятят 4 часа, отгоняют спирт в вакууме, фильтрат подкисляют конц. HCl, насыщают Na_2SO_4, получают ХГ I, R = C_2H_5, $n = 2$ (ХГ Ia), выход неочищ. 98%, т. пл. 212—213,9° (из CH_3OH). 0,1 моля ХГ Ia, 0,1 моля $NaHCO_3$ и 500 *мл* абс. спирта кипятят 3 часа, фильтрат выпаривают в вакууме, выход Ia 25 *г*, т. пл. 164,6—166,6°; пикрат (ПК), т. пл. 179—180,4°. Аналогично получают I, R = CH_3, $n = 2$, т. пл. 193,1—194,1° (из абс. сп.), ХГ, т. пл. 208—209,6° (из абс. сп.), ПК, т. пл. 181,8—182,6°, и I, $R_2N = C_5H_{10}N$, $n = 3$, т. пл. 216,8—217,5° (из абс. сп.); ПК, т. пл. 143—145° (из абс. сп.). II получают четырьмя методами. Метод а: к теплому р-ру 0,2 моля $4\text{-}NO_2\text{-}2HOC_6H_3\text{-}COOCH_3$ в 1,4 *л* безводн. $C_6H_5CH_3$ (VIII) прибавляют 0,2 моля Na в 500 *мл* абс. CH_3OH, отгоняют р-ритель до 110°, прибавляют 0,22 моля $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2Cl$ (IX) в 500 *мл* VIII и кипятят 20 час., охлаждают, фильтруют, осадок промывают C_6H_6, отгоняют р-ритель в вакууме, остаток превращают в ХГ действием избытка эфир. HCl на р-р основания (ОС) в этилацетате, выход ХГ II, R = C_2H_5, R' = CH_3, $n = 2$, 85%, т. пл. 156,9—159,2° (из абс. CH_3OH + этилацетат); ПК, т. пл. 149,8—150,6°. Метод б: 0,11 моля $4\text{-}NO_2\text{-}2\text{-}HOC_6H_3COOC_3H_7$, 0,12 моля IX и 250 *мл* C_3H_7OH кипятят 8 час., обычной обработкой выделяют ХГ II, R = C_2H_5, R' = C_3H_7, $n = 2$, т. пл. 153,4—155,5°; ПК, т. пл. 98,8—100,6°. Метод в: $4\text{-}NO_2\text{-}2\text{-}HOC_6H_3COOC_2H_5$ алкилируют посредством $4\text{-}CH_3C_6H_4SO_3CH_2CH_2Cl$ (J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 592), получают $4\text{-}NO_2\text{-}2\text{-}ClCH_2CH_2OC_6H_3COOC_2H_5$ (X), т. пл. 56,6—57,2° (из гексана); кипячением X с R_2NH в спирте в присутствии NaJ превращают в соответствующие II, выход 50—65%. Метод г: р-цию между $4\text{-}NO_2\text{-}2\text{-}HOC_6H_3COOR'$ и $R_2N(CH_2)_nCl$ в присутствии RONa проводят по ранее описанному методу (J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 2226), применяя в качестве р-рителя соответствующий ROH; приводятся R в RONa и выход II в % в случае применения IX: CH_3, 5; C_2H_5, 71; C_3H_7, 88; C_4H_9, 86; CH_3 (в C_2H_5OH), 70 (этилового эфира, за счет переэтерификации). Получены следующие II (перечисляются R_2N, R', n, т. пл. ХГ и ПК в °C): $(CH_3)_2N$, C_2H_5, 2 (**IIa**), 202,2—202,6, 139,4—140,4; $(C_2H_5)_2N$, C_2H_5, 2 (**IIб**), 143,9—144,8, 137,8—139; $(C_2H_5)_2N$, C_4H_9, 2, 117,6—118,6, 120,5—121,6; (*изо*-$C_3H_7)_2N$, C_2H_5, 2 (ОС, т. пл. 42—48,9°), 169,1—170,7, 160,3—163,2; OC_4H_8N, CH_3, 2, 206—206,4, 161,6—162,2; OC_4H_8N, C_2H_5, 2, 207—208, 154,8—155,6; $C_5H_{10}N$, C_2H_5, 2, 191—191,5, 141,7—142,9; 2-метилпиперидил-1 (МП — радикал), C_2H_5, 2, 180,8—182,6, 138—139; 2,6-диметилпиперидил-1 (ДМП — радикал), C_2H_5, 2, 153—154, 207,6—209; $(C_2H_5)_2N$, C_2H_5, 3, 164,8—165,6, 98,6—99,2; OC_4H_8N, C_2H_5, 3 (**IIв**); 142—144,6, 133,4—134,2; $C_5H_{10}N$, C_2H_5, 3 (**IIг**), 160,4—161,6, 139,6—140,4; МП, C_2H_5, 3, 158,2—159,6, 104,6—101,8. **III** получают двумя методами из чистых ОС, выделенных из чистых ХГ. Метод для йодметилатов и бромметилатов: к ОС II в этилацетате прибавляют 3 моля CH_3J или CH_3Br, через 3—20 час. при ~20°, осадок III промывают этилацетатом, перекристаллизовывают из абс. спирта или смеси *изо*-C_3H_7OH + этилацетат; C_2H_5J реагирует с IIa количественно, но не взаимодействует с гомологами **IIб** при ~ 20°. Метод для бромалкилатов: ОС II в CH_3CN смешивают с 3 молями R'Br и кипятят 36—72 часа. При получении *бис*-четвертичных солей (*бис*-ЧС) из IIa применяют те же условия, но отношение молей ОС: α,ω-дибромалкан берут 2,4 : 1; при получении *бис*-ЧС из **IIб** в качестве р-рителя используют CH_3NO_2, смесь кипятят 48—72 часа. Для **III** приводятся R_2N, R', n, R''X, т. пл. в °C: $(CH_3)_2N$, C_2H_5, 2, CH_3J, 190,2—191,2; $(CH_3)_2N$, C_2H_5, 2, C_2H_5J, 119,1—120,2; $(CH_3)_2N$, C_2H_5, 2, *изо*-C_3H_7Br, 180,1—182,4; $(CH_3)_2N$, C_2H_5, 2, *изо*-C_4H_9Br, 137,4—148,2; $(CH_3)_2N$, C_2H_5, 2, *изо*-$C_5H_{11}Br$, 150,6—153; $(CH_3)_2N$, C_2H_5, 2, $HOCH_2CH_2Br$, 129,7—138; $(CH_3)_2N$, C_2H_5, 2, $C_6H_5CH_2Br$, 153,3—155,1; $(CH_3)_2N$, C_2H_5, 2, β-циклогексилэтилбромид, 121,9—123,5; $(CH_3)_2N$, C_2H_5, 2, $Br(CH_2)_2Br$ (*бис*-ЧС), 164,1—172; $(CH_3)_2N$, C_2H_5, 2, $Br(CH_2)_3Br$ (*бис*-ЧС), 185,1—192; $(CH_3)_2N$, C_2H_5, 2, $Br(CH_2)_4Br$ (*бис*-ЧС), 179,1—186,9; $(CH_3)_2N$, C_2H_5, 2, $Br(CH_2)_5Br$ (*бис*-ЧС), 184—187 (разл.); $(CH_3)_2N$, C_2H_5, 2, $Br(CH_2)_6Br$, (*бис*-ЧС), 192,3—195,9; $(C_2H_5)_2N$, CH_3, 2, CH_3J, 162,5—163; $(C_2H_5)_2N$, C_2H_5, 2, CH_3Br, 150,6—151,6; $(C_2H_5)_2N$, C_2H_5, 2, CH_3J, 143,1—144,6; $(C_2H_5)_2N$, C_3H_7, 2, CH_3J, 143,2—144,6; $(C_2H_5)_2N$, C_4H_9, 2, CH_3J, 118,2—120,2; $(C_2H_5)_2N$, C_2H_5, 2, C_2H_5J, 140,7—141,9; $(C_2H_5)_2N$, C_2H_5, 2, $Br(CH_2)_2Br$ (*бис*-ЧС), 146,7—148,7; $(C_2H_5)_2N$, C_2H_5, 2, $Br(CH_2)_4Br$ (*бис*-ЧС), 143,2—146,8; $(C_2H_5)_2N$, C_2H_5, 2, $Br(CH_2)_6Br$ (*бис*-ЧС), 150,7—158,2; (*изо*-$C_3H_7)_2N$, C_2H_5, 2, CH_3J, 183,7—184,2; OC_4H_8N, CH_3, 2, CH_3J, 209—211; OC_4H_8N, C_2H_5, 2, CH_3J, 190,5—191,3; $C_5H_{10}N$, C_2H_5, 2, CH_3J, 147,7—148,9; МП, C_2H_5, 2, CH_3J, 159,8—161; ДМП, C_2H_5, 2, CH_3J, 192,3—192,9; $(C_2H_5)_2N$, C_2H_5, 3, CH_3J, 148—149,6; OC_4H_8N, C_2H_5, 3, CH_3J, 161,1—161,7; $C_5H_{10}N$, C_2H_5, 3, CH_3J, 166,9—167,9; МП, C_2H_5, 3, CH_3J, 165,5—166,5. Из 0,01 моля II и 0,02 моля $2\text{-}HO\text{-}4\text{-}NO_2C_6H_3CN$ в этилацетате получают

2-циано-5-нитрофеноляты (ЦНФ) II, выход 100%; ди-ЦНФ IIб, т. пл. 76—78°; ди-ЦНФ IIв, т. пл. 137,2—138,3°; ди-ЦНФ IIг, т. пл. 125,2—126°. I или их ХГ гидрируют на PtO_2 в подходящем разб. или неразб. алкоголе при 25° и ~3 *ат*, получают IV (приводятся R_2N, *n*, т. пл. ОС, ХГ или ПК в °С); $(CH_3)_2N$, 2, ХГ, 145,5—147,2; $(C_2H_5)_2N$, 2, ОС, 158—158,8, ПК, 187,5—188,3; $C_5H_{10}N$, 3, ХГ, 162,1—162,8 (разл.). ОС или ХГ II восстанавливают Fe и HCl в соответствующем спирте, или ХГ II гидрируют на PtO_2 при 25° в спирте; полученные V перекристаллизовывают из C_6H_6 или из этилацетата + гексан; в кристаллич. виде легко образуются фосфаты (ФФ). Для V приводятся R_2N, R′, *n*, т. пл. ФФ в °С, т. пл. ПК в °С: $(CH_3)_2N$, C_2H_5, 2 (ОС, т. пл. 94,2—95,6°), 176,3—177,3, 140,2—141,2; $(C_2H_5)_2N$, CH_3, 2, 195,8—196,8, 119—120,4 (ди-ПК); $(C_2H_5)_2N$, C_2H_5, 2, 168,7—169,5, 131,6—133,2 (ди-ХГ, т. пл. 173,6—173,9°); $(C_2H_5)_2N$, C_3H_7, 2, 153—154, 140,4—141,2; $(C_2H_5)_2N$, C_4H_9, 2, 154,5—155,5, 120,8—122,6; $(изо\text{-}C_3H_7)_2N$, C_2H_5, 2, 186—187,—[флавианат (ФЛ), т. пл. 196,8—197,8°]; OC_4H_8N, CH_3, 2, 151,3—152,1 (ди-ФФ), 168,5—169,7; OC_4H_8N, C_2H_5, 2 (ОС, т. пл. 98—99,8°), 196,3—196,9, 165,8—166,8; $C_5H_{10}N$, C_2H_5, 2 (ОС, т. пл. 107,3—108,5), 220,8—221,4, 159—160; МП, C_2H_5, 2 (ОС, т. пл. 91,2—92,4°),—, 172,4—173,6; ДМП, C_2H_5, 2, 211—211,8, 188,8—189,6; $(C_2H_5)_2N$, C_2H_5, 3, 151,5—153,2, 146,2—147; OC_4H_8N, C_2H_5, 3 (ОС, т. пл. 106,8—108°), 143,3—144,4, 210,4—211,4); $C_5H_{10}N$, C_2H_5, 3 (ОС, т. пл. 109,2—110,1°). 160,2—161,6, 218—218,7; МП, C_2H_5, 3 (ОС, т. пл. 112,4—113,8°), 136,4—138,3, 180,8—183. Гидрированием III на PtO_2 (25°, ~3 ат) в соответствующем разб. или неразб. алкоголе получают VI, выделение которых производят перегонкой в вакууме (предварительно с этилацетатом) и последующей кристаллизацией из смеси *изо*-C_3H_7OH + + этилацетат или из абс. спирта. Для VI приводятся R_2N, R′, *n*, R″X, т. пл. в °С: $(CH_3)_2N$, C_2H_5, 2, CH_3J, 204,2—205,2; $(CH_3)_2N$, C_2H_5, 2 C_2H_5J, 172,3—175,3; $(CH_3)_2N$, C_2H_5, 2, *изо*-C_3H_7Br, 190—192,2; $(CH_3)_2N$, C_2H_5, 2, $HOCH_2CH_2Br$, 138,9—142,3; $(CH_3)_2N$, C_2H_5, 2, β-циклогексилэтилбромид, 101,6—105,1; $(CH_3)_2N$, C_2H_5, 2, $Br(CH_2)_2Br$ (*бис*-ЧС), 190—195 (разл.); $(CH_3)_2N$, C_2H_5, 2, $Br(CH_2)_4Br$ (*бис*-ЧС), 150 (нечетко); $(CH_3)_2N$, C_2H_5, 2, $Br(CH_2)_5Br$ (*бис*-ЧС), 125 (нечетко); $(CH_3)_2N$, C_2H_5, 2, $Br(CH_2)_6Br$ (*бис*-ЧС), 200,7—202,5; $(C_2H_5)_2N$, CH_3, 2, CH_3J, 127,4—129; $(C_2H_5)_2N$, C_2H_5, 2, CH_3Br, 160,3—162,1; $(C_2H_5)_2N$, C_2H_5, 2, CH_3J, 139,2—141,1; $(C_2H_5)_2N$, C_3H_7, 2, CH_3J, 127,4—129,6; $(C_2H_5)_2N$, C_4H_9, 2, CH_3J, 88,2—92,4; $(C_2H_5)_2N$, C_2H_5, 2, C_2H_5J, 141,2—143,8; OC_4H_8N, C_2H_5, 2, CH_3J, 182,7—183,7; $C_5H_{10}N$, C_2H_5, 2, CH_3J, 167,4—168,4; ДМП, C_2H_5, 2, CH_3J, 123,4—126,4; $(C_2H_5)_2N$, C_2H_5, 3, CH_3J, 125—126; OC_4H_8N, C_2H_5, 3, CH_3J, 151,9—153,1; $C_5H_{10}N$, C_2H_5, 3, CH_3J, 150,1—150,6. Восстановительным алкилированием V при помощи альдегидов, Zn-пыли и CH_3COOH по ранее описанному методу (J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 592) получают VII (приводятся R_2N, R′, R″, *n*, т. пл. солей в °С); $(C_2H_5)_2N$, C_2H_5, C_4H_9, 2, ХГ, 160,5—161,8 (из абс. сп.), ФЛ, 164,6—165,6 (из сп.); $(C_2H_5)_2N$, C_2H_5, $HO(CH_2)_5NH$, 2, ХГ, 132,2—133,4 (из абс. сп.+ гексан), ФЛ, 126—126,4; ДМП, C_2H_5, $HOCH_2C(CH_3)_2CH_2NH$, 2,— (ОС, т. пл. 90—91°). V обладают местноанестетич. активностью (МАА); высокоактивны при подкожном применении и при блокаде седалищного нерва, но менее активны на роговице. Увеличение числа *n* или изменение основности [замена $(CH_3)_2N$ на радикал МП] приводит к увеличению МАА; аналогично переход от CH_3 к C_4H_9 в сложноэфирной группировке умеренно усиливает МАА при подкожном применении и значительно — на роговице. Однако V более токсичны и несколько сильнее раздражают, чем ранее описанные эфиры (J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 592). VII менее активны, чем V. К-ты IV лишены МАА. Четвертичные соли обладают высокой ганглиоблокирующей активностью. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 77060. В. Скородумов

28716. **Алкиловые и диэтиламиноэтиловые эфиры N-замещенных аминоациламинобензойных кислот. Эпстейн, Каминский** (Alkyl and diethylaminoethyl esters of N-substituted aminoacylaminobenzoic acids. Epstein Elias, Kaminsky Daniel), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 21, 5814-5817 (англ.)

Взаимодействием эфиров 4-амино- (I к-та) и 2-аминобензойной к-ты с $ClCH_2COCl$ (II) или $ClCH_2CH_2COCl$ (III) синтезированы соответственно $4\text{-}Cl(CH_2)_n\text{-}CONHC_6H_4COOR$ (IV) и $2\text{-}Cl(CH_2)_nCONHC_6H_4COOR$ (V), которые при р-ции с первичными и вторичными аминами превращены в $4\text{-}R'R''N(CH_2)_nCONHC_6H_4COOR$ (VI) и $2\text{-}R'R''N(CH_2)_nCONHC_6H_4COOR$ (VII). К 3 молям $4\text{-}O_2NC_6H_4COCl$ прибавляют 7 молей *н*-$C_5H_{11}OH$, размешивают 2 часа, кипятят ~6 час. (до прекращения выделения газообразного HCl), упаривают в вакууме, остаток промывают 5%-ным р-ром NaOH, прибавляют 250 *мл* *изо*-C_3H_7OH (VIII), 10 *мл* конц. HCl и 250 *мл* воды, нагревают до 70°, прибавляют постепенно при 60—70° 550 *г* Fe-опилок, нагревают 2 часа при 70°, фильтрат упаривают, к остатку прибавляют 100 *г* лимонной к-ты и 10 *г* $Na_2S_2O_4$, подщелачивают конц. NH_4OH, извлекают эфиром и в эфирный р-р пропускают HCl (газ), получают хлоргидрат амилового эфира I, выход 83%, т. пл. 92—95° (из VIII). К р-ру 0,1 моля изобутилового эфира I в 150 *мл* лед. CH_3COOH быстро и при сильном размешивании прибавляют 0,11 моля III, через 30 мин. прибавляют р-р 100 *г* CH_3COONa в 500 *мл* воды и через 1 час выделяют IV (R = *изо*-C_4H_9, $n = 2$) (IVa), выход 94%, т. пл. 122—125° (из 90%-ного VIII). К р-ру 0,3 моля основания новокаина в 100 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют за 30 мин. при ~20° р-р 0,33 моля II в 50 *мл* CH_3COOH, через 1 час упаривают в вакууме, остаток растворяют в эфире и нейтрализуют 5%-ным р-ром K_2CO_3; из эфирного р-ра получают IV [$R = (C_2H_5)_2NCH_2CH_2$, $n = 1$], выход 95%, т. пл. 61—64° (из петр. эф.). Указанными выше способами получают также следующие IV (приведены R, *n*, т. пл. °С): CH_3, 1, 144—146; C_2H_5, 1, 116—118; *изо*-C_3H_7, 1, 105—107; *н*-C_4H_9, 1, 91—92; *изо*-C_4H_9, 1, 113—115; *н*-C_5H_{11}, 1, 96—98; $C_6H_{13}CH(CH_3)$, 1, 48—51; C_2H_5, 2, 125—128; *изо*-C_3H_7, 2, 127—129; *н*-C_4H_9, 2, 98—100; *изо*-C_4H_9, 2, 121—123; и следующие V (приведены R, *n*, т. пл. °С): C_2H_5, 1, 79—81; *изо*-C_3H_7, 1, 50—52; *н*-C_4H_9, 1, 46—48; C_2H_5, 2, 67—69. Смесь 0,04 моля IVa и 0,2 моля $(C_2H_5)_2NH$ кипятят 4 часа, упаривают в вакууме, остаток растворяют в 250 *мл* эфира и подкисляют HCl (газом), получают хлоргидрат VI (R = *изо*-C_4H_9, $R' = R'' = C_2H_5$, $n = 2$), выход 89%, т. пл. 150—152° (из VIII). Аналогично получают следующие VI [указаны R, R′, R″ (или NR′R″), *n*, т. пл. основания, т. пл. хлоргидрата в °С]: CH_3, H, C_2H_5, 1, 104—106, 231—233; CH_3, H, *н*-C_3H_7, 1, 56—60, 242—244; CH_3, H, *н*-C_4H_9, 1, 71—75, 229—232; CH_3, H, *изо*-C_4H_9, 1, —, 180—182; CH_3, C_2H_5, C_2H_5, 1, 60—62, 192—194; CH_3, морфолино, 1, 113—114, 233—235; CH_3, H, C_6H_{11}, 1, 103—104, 286—287; C_2H_5, H, C_2H_5, 1, 66—70, 206—208; C_2H_5, H, *н*-C_4H_9, 1, 69—72, 243—245; C_2H_5, H, *изо*-C_4H_9, 1, 42—45, 235—237; C_2H_5, C_2H_5, C_2H_5, 1, —, 171—174; C_2H_5, C_2H_5, C_2H_5, 2, —, 88—90; C_2H_5, морфолино, 1, 77—80, 182—185; C_2H_5, морфолино, 2, —, 219—221; C_2H_5, H, C_6H_{11}, 1, 104—107, 287—288; *изо*-C_3H_7, H, C_2H_5, 1, 52—55, 227—229; *изо*-C_3H_7, H, *н*-C_3H_7, 2, —, 162—165; *изо*-C_3H_7, H, *н*-C_4H_9, 1, 84—87, 242—244; *изо*-C_3H_7, H, *н*-C_4H_9, 2, 45—48, 202—203; *изо*-C_3H_7, H, *изо*-C_4H_9, 1, 89—92, 196—199; *изо*-C_3H_7, C_2H_5, C_2H_5, 1, —, 134—136; *изо*-C_3H_7, C_2H_5, C_2H_5, 2, —, 182—185; *изо*-C_3H_7, морфолино, 1, 88—90, 194—196; *н*-C_4H_9, H, C_2H_5, 1, —, 197—

199: *н*-C_4H_9, H, *н*-C_3H_7, 2, —, 189—191; *н*-C_4H_9, H, *н*-C_4H_9, 1, 70—72, 244—247; *н*-C_4H_9, H, *н*-C_4H_9, 2, 86—89, 192—194; *н*-C_4H_9, H, *изо*-C_4H_9, 1, —, 225—227; *н*-C_4H_9, H, *изо*-C_4H_9, 2 (VIa), —, 125—128; *н*-C_4H_9, H, *трет*-C_4H_9, 2, 63—67, 178—180; *н*-C_4H_9, C_2H_5, C_2H_5, 1, —, 118—122; *н*-C_4H_9, C_2H_5, C_2H_5, 2, —, 144—146; *н*-C_4H_9, морфолино, 1, 71—73, 106—108; *н*-C_4H_9, морфолино, 2, —, 217—219; *изо*-C_4H_9, H, CH_3, 1, 68—71, 176—179; *изо*-C_4H_9, H, C_2H_5, 1, 83—86, 216—219; *изо*-C_4H_9, H, *н*-C_3H_7, 1, —, 211—213; *изо*-C_4H_9, H, *н*-C_4H_9, 1, 80—82, 246—249; *изо*-C_4H_9, H, *изо*-C_4H_9, 1, —, 207—209; *изо*-C_4H_9, H, *изо*-C_4H_9, 2, —, 220—222; *изо*-C_4H_9, C_2H_5, C_2H_5, 1, —, 153—155; *изо*-C_4H_9, *н*-C_4H_9, *н*-C_4H_9, 1, —, 294—296; *изо*-C_4H_9, пирролидино, 1, 69—71, 178—179; *изо*-C_4H_9, пиперидино, 1, 86—89, 193—196; *изо*-C_4H_9, морфолино, 1, 92—95, 198—200; *изо*-C_4H_9, морфолино, 2, 109—112, 223—224; *изо*-C_4H_9, 2,6-диметилморфолино, 1, 94—96, 203—205; *изо*-C_4H_9, H, C_6H_{11}, 1, 155—159, 286—288; *изо*-C_2H_9, циклогексилметиламино, 1, 90—94, 262—264; *изо*-C_4H_9, H, фурфурил, 1, 244—247; *изо*-C_4H_9, H, $(CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2$, 1, —, 226—228; *изо*-C_4H_9, H, $C_6H_5CH_2$, 1, 103—106, 240—242; *н*-C_5H_{11}, H, C_2H_5, 1, —, 206—208; *н*-C_5H_{11}, H, *н*-C_4H_9, 1, —, 244—246; *н*-C_5H_{11}, H, *изо*-C_4H_9, 1, 57—59, 205—208; *н*-C_5H_{11}, C_2H_5, C_2H_5, 1, —, 138—142; *н*-C_5H_{11}, морфолино, 1, 88—91, 162—164; *н*-$C_6H_{13}CH(CH_3)$, C_2H_5, C_2H_5, 1, —, 110—114; *н*-C_6H_{13}-$CH(CH_3)$, морфолино, 1, —, 112—115; $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2$, H, *изо*-C_4H_9, 1, —, 187—191°; $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2$, C_2H_5, C_2H_5, 1, 18—22, 193—195; $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2$, морфолино, 1, —, 151—154; и следующие VII [указаны R, R′, R″ (или NR′R″), т. пл. основания, т. пл. хлоргидрата в °C]: C_2H_5, H, *н*-C_4H_9, 2, —, 145—149; C_2H_5, H, *изо*-C_4H_9, 1, 60—64, 180—183; C_2H_5, C_2H_5, C_2H_5, 1, 55—57, 123—127; C_2H_5, C_2H_5, C_2H_5, 2, —, 163—165; C_2H_5, морфолино, 1, 69—71, 129—133; C_2H_5, морфолино, 2, 59—64, 186—188; *изо*-C_3H_7, C_2H_5, C_2H_5, 1, —, 179—182; *н*-C_4H_9, C_2H_5, C_2H_5, 1, —, 127—130; *н*-C_4H_9, морфолино, 1, —, 136—139. VI и VII в той или другой степени обладает местноанестезирующими свойствами при сравнительно низкой токсичности. По соотношению между активностью и токсичностью VIa превосходит кокаин и новокаин более, чем в 100 раз. А. Травин

28717. Поиски новых местных анестетиков. Часть IV. Сен-Гупта, Каур, Васудев (Search for new local anaesthetics. Part IV. Sen Gupta I., Kaur Harwant, Vasudev), J. Indian. Chem., Soc., 1957, 34, № 7, 528—530 (англ.)

Реакцией *п*-диэтиламино- и *п*-диметиламино-(I)-анилинов с эфирными р-рами хлорангидридов *п*-толуиловой (II), *п*-нитробензойной (III) или анисовой (IV) к-т синтезированы для фармакологич. испытаний *п*-диэтиланилиды (указаны т. пл. в °C): II, 129; хлоргидрат (ХГ), 245 (разл.); III (IIIa), 168; IV, 146; ХГ, 234 (разл.) и *п*-диметиланилиды II, 250; ХГ, 262 (разл.); III (IIIб), 257, или IV, 176; ХГ, 228 (разл.); IIIa, б восстановлены $SnCl_2$ и HCl в диэтил-[206; ХГ, 262 (разл.)] и диметил-[179; ХГ, 252—253 (разл.)]-анилиды *п*-аминобензойной к-ты. 4-часовым кипячением в спирте I с ванилином, пипероналем, ацетофеноном и анисовым или салициловым альдегидами получены 4-окси-3-метоксибензилиден-(138; ХГ, 320), 3′,4′-метилендиоксибензилиден- (112; ХГ, 213), α-фенилэтилиден- (85; ХГ; 168), 4′-метоксибензилиден- (144; ХГ, 242) и 2′-оксибензилиден- (ХГ, 171)-4-аминодиметиланилины. Все синтезированные в-ва кристаллизованы из спирта. Часть III см. РЖХим, 1957, 77059. Л. Щукина

28718. Получение N,N′-тетрафенилтриметилендиамина. Эльман (Darstellung von N,N′-Tetraphenyltrimethylendiamin. Oehlmann Friedrich), Chem. Technik, 1957, 9, № 10, 597 (нем.)

$(C_6H_5)_2N(CH_2)_3N(C_6H_5)_2$ (I) получают действием $Br(CH_2)_3Br$ или $Cl(CH_2)_3Br$ (II) на $(C_6H_5)_2NK$ в $HCON(CH_3)_2$ (III). К 100 *г* $(C_6H_5)_2NH$ при 100° прибавляют 4 *г* K, нагревают 3 часа в атмосфере N_2, по охлаждении эвакуируют, прибавляют 60 *мл* эфира, осадок отфильтровывают, промывают эфиром, добавляют 75 *мл* III, при охлаждении прибавляют 35 *г* II, кипятят 3 часа, удаляют р-ритель, извлекают эфиром, выпаривают эфир, остаток экстрагируют 8 н. HCl, фильтрат подщелачивают 2 н. NaOH, эфиром извлекают I, выход 34%, т. кип. 123—125°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,6191, d_4^{20} 1,059; 3,5-динитробензоат, т. пл. 91,5°. В. Скородумов

28719. О-алкилирование фенолов, сопровождающее прямое образование солей диазония в спиртовой среде. Теддер, Тикер (O-alkylation accompanying the direct formation of diazonium salts from phenols in alcoholic solution. Tedder J. M., Theaker G.), Chemistry and Industry, 1957, № 45, 1485 (англ.)

К 1 *мл* 3-$CH_3C_6H_4OH$ (I) в 15 *мл* спирта, насыщ. HCl, прибавляют 5 *мл* C_2H_5ONO (за 1 час, 0°), образующийся, по-видимому, 2-CH_3-4-$C_2H_5OC_6H_3N_2^+Cl^-$ сочетают с β-нафтолом, получают краситель (КР), т. пл. 122—123° (из ацетона), не идентичный с КР, т. пл. 241°, получаемым из I в водн. среде или из 2-CH_3-4-$HOC_6H_3NH_2$ обычным путем. В. Скородумов

28720. Исследование в области синтеза и превращений в ряду диарилмочевин. I. Синтез диарилмочевин и их производных. Кутепов Д. Ф., Розанова Н. С., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 9, 2532—2536

С целью получения ArNHCONHAr (I) изучена р-ция $COCl_2$ (II) с RNH_2 (III) в различных средах. Высокие выходы I в случае III, Ar = C_6H_5 (IIIa) и 2-$CH_3OC_6H_4$ (IIIб) объясняются их способностью образовывать с водой эмульсии, обеспечивающие тесное соприкосновение II и III. Скорость р-ции увеличивается с увеличением основности III. На течение р-ции влияют пространственные факторы, а также связывание HCl различными акцепторами. В 20 *г* IIIa и 150 *мл* воды при постоянном поддерживании щел. р-ции прибавлением Na_2CO_3 за 45 мин. пропускают 11,7 *г* II (20°), перемешивают 1 час при 40°, выливают в 10%-ный Na_2CO_3, выход I, Ar = C_6H_5, 99,4%, т. пл. 239°. Аналогично получают I, Ar = 2-$CH_3OC_6H_4$, выход 98,8%, т. пл. 186°. В 20 *г* III, Ar = 2-$NO_2C_6H_4$, и 150 *мл* толуола при 100° 35 мин. пропускают 9,3 *г* II, внося постепенно Na_2CO_3 (110% от теоретич. кол-ва), размешивают 1 час при 100°, охлаждают, прибавляют 15 *мл* воды, выход I, Ar = 2-$NO_2C_6H_4$, 80,89%, т. пл. 225° (из бзл.). Аналогично получают I, Ar = 3-$NO_2C_6H_4$ (Iб), выход 85,87%, т. пл. 242°. 20 *г* III, Ar = 3-$NO_2C_6H_4$, и 150 *мл* $C_6H_5NO_2$ (IV) при 40°, постепенно внося Na_2CO_3, фосгенируют 9,3 *г* II при скорости 0,27 *г/мин*, перемешивают 1 час при 70°, осадок кипятят 30 мин. с 150 *мл* IV, отгоняют с водяным паром, осадок промывают 10%-ной HCl, выход Iб 79,52%. Аналогично синтезируют I (приводятся Ar, выход в %, т. пл. в °C): 4-$NO_2C_6H_4$, 91,5, 312; 4-$CH_3OC_6H_4$, 94,1, 242; 2-$CH_3C_6H_4$, 95,2, 250; 2-CH_3-4-$NO_2C_6H_3$, 79,6, 300. В. Скородумов

28721. Исследования в области производных замещенных уксусных кислот. Сообщение X. Диалкиламиноэтиловые эфиры β-алкилмеркаптоэтилбензилуксусных кислот. Минджоян А. Л., Татевосян Г. Т., Диванян Н. М., Изв. АН АрмССР, Сер. хим. н., 1957, 10, № 4, 267—276 (рез. арм.)

С целью получения физилогически активных препаратов синтезированы $RSCH_2CH_2CH(CH_2C_6H_5)$-$COOCH_2CH_2NR'_2$ (I) следующим путем: RSNa → $RSCH_2$-CH_2OH → $RSCH_2CH_2Cl$ (II) → $RSCH_2CH_2C(COOC_2H_5)_2$-$CH_2C_6H_5$ (III) → $RSCH_2CH_2CH(COOH)CH_2C_6H_5$ (IV) → → $RSCH_2CH_2CH(COCl)CH_2C_6H_5$ (V) → I. 0,45 моля $C_6H_5CH_2CH(COOC_2H_5)_2$ быстро прибавляют в р-р 0,4 *г-атома* Na в 160 *мл* абс. спирта, кипятят 30 мин., по каплям прибавляют 0,5 моля II, кипятят 6—8 час., отгоняют спирт, к остатку прибавляют 250 *мл* воды,

извлечением эфиром и перегонкой выделяют III (приводятся R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3, 50, 190—195/8, 1,5040, 1,1040; C_2H_5, 66,2, 190—192/6, 1,4990, 1,0866; C_3H_7, 5, 187—188/4, 1,5060, 1,0785; *изо*-C_3H_7, 61, 196—197/6, 1,5030, 1,0647; C_4H_9, 54,5, 195/6, 1,5040, 1,0650; $(CH_3)_2CHCH_2$, 64, 191/4, 1,5020, 1,0543. 0,5 моля III, 500 *мл* 90%-ного спирта и 1,5 моля NaOH кипятят 6 час., отгоняют спирт, прибавляют 200 *мл* воды, извлекают эфиром, водн. р-р подкисляют HCl, экстрагируют эфиром, после нагревания в вакууме до полного декарбоксилирования перегоняют IV (приводятся те же показатели): CH_3, 92,6, 185/6, 1,5440, 1,1016; C_2H_5, 72,2, 196—197/6, 1,5270, 1,0890; C_3H_7, 89,1, 198/6, 1,5349, 1,0777; *изо*-C_3H_7, 80,7, 190—192/6, 1,5323, 1,0758; C_4H_9, 90,3, 208/6, 1,5260, 1,0537; $(CH_3)_2CHCH_2$, 88,7, 193—194/6, 1,5270, 1,0579. 0,1 моля IV, 0,12 моля $SOCl_2$ и 200 *мл* C_6H_6 кипятят 18—20 час., отгоняют избыток $SOCl_2$ и C_6H_6, получают V (перечисляются R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*): CH_3, 81,3, 150/6; C_2H_5, 95,5, 109—110/0,2; C_3H_7, 86,9, 132/1,46; *изо*-C_3H_7, 87,4, 118/1,02; C_4H_9, 62,3, 118/0,32; $(CH_3)_2CHCH_2$, 71,5, 120/1,22. К 0,09 моля V в 100 *мл* C_6H_6 прибавляют 0,18 моля аминоспирта, кипятят 6—8 час., по охлаждении нейтрализуют Na_2CO_3, прибавляют 2—3 *мл* конц. NaOH, экстрагируют эфиром, перегонкой выделяют I (перечисляются R,R′, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, соль, т. пл. соли в °C): CH_3, CH_3, 87,5, 89/6,63 · 10^{-5}, 1,5325, 1,0646, цитрат (ЦТ), 94; CH_3, C_2H_5, 85, 95/6,63 · 10^{-5}, 1,5225, 1,0432, хлоргидрат, 87, ЦТ, 95; C_2H_5, CH_3, 84,1, 110/1,06 · 10^{-2}, 1,5183, 1,0386, йодметилат (ЙМ), 85, ЦТ, 99; C_2H_5, C_2H_5, 81,9, 115/1,06 · 10^{-2}, 1,5140, 1,0222, ЦТ, 98; C_3H_7, CH_3, 86,5, 100/2,65 · 10^{-4}, 1,5180, 1,0254, ЙМ, 95, ЦТ, 85; C_3H_7, C_2H_5, 81,4, 95/6,63 · 10^{-5}, 1,5130, 1,0116, ЦТ, 94; *изо*-C_3H_7, 93,1, 104/6,63 · 10^{-5}, 1,5112, 1,0148, ЙМ, 96, йодэтилат, 64, ЦТ, 89—90; *изо*-C_3H_7, C_2H_5, 80, 109/6,63 · 10^{-5}, 1,5075, 1,0019, ЦТ, 104; C_4H_9, CH_3, 84,3, 128/1,06 · 10^{-3}, 1,5190, 1,0251, ЙМ, 79, ЦТ, 65; C_4H_9, C_2H_5, 80,2, 130/1,06 · 10^{-3}, 1,5128, 1,0102, ЦТ, 93; $(CH_3)_2CHCH_2$, CH_3, 93,9, 112/2,65 · 10^{-4}, 1,5155, 1,0215, ЦТ, 80; $(CH_3)_2CHCH_2$, C_2H_5, 83,5, 116/2,65 · 10^{-4}, 1,5111, 1,0099, ЦТ, 95. Сообщение IX см. РЖХим, 1958, 7980.

В. Скородумов

28722. Взаимодействие ароматических оксикетонов и их производных с хлористым тионилом в присутствии мелкораздробленной меди. Часть XII. Получение 2,2′-диокси-3,3′-диацетил-4,4′-диметоксидифенилсульфида и его производных. Д а л в и, Д ж а д х а в (Interaction of aromatic hydroxy ketones and their derivatives and thionyl chloride in presence of finely divided copper. Part XII. Preparation of 2 : 2′-dihydroxy-3 : 3′-diacetyl-4 : 4′-dimethoxydiphenyl thioether and derivatives. D a l v i V. J., J a d h a v G. V.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 4, 324—326 (англ.)

Взаимодействием 2-окси-6-метоксиацетофенона (I) с $SOCl_2$ в присутствии Cu-порошка получен 2,2′-диокси-3,3′-диацетил-4,4′-диметоксидифенилсульфид (II), строение которого подтверждено превращением его при нитровании в 2-окси-3-нитро-6-метоксиацетофенон (III). При бромировании II образуется 2,2′-диокси-3,3′-диацетил-4,4′- диметокси-5,5′ - дибромдифенилсульфид (IV), который при нитровании дает 2-окси-3-нитро-5-бром-6-метоксиацетофенон (V), полученный также бромированием III. Бромирование II при повышенной т-ре привело к 2-окси-6-метокситетрабромацетофенону (VI). К 9 *мл* $SOCl_2$ в 60 *мл* сухого $CHCl_3$ при ~ 0° постепенно присыпают 6 *г* Cu-порошка, через 30 мин. при ~ 20° прибавляют 10 *г* I, на другой день при ~ 20° из фильтрата удаляют $CHCl_3$, промывают петр. эфиром и обрабатывают CH_3COOH, выход II 2,5 *г*, т. пл. 184—185° (из сп.); диацетильное производное, т. пл. 106—107° (из бзл.-петр. эф.); диметиловый эфир, т. пл. 135—136° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 230—231°. Р-ция 3 *г* I в 50 *мл* сухого эфира (~ 0°) с 1,5 *г* S_2Cl_2 или SCl_2 дает 0,6 *г* II. К 10 *мл* HNO_3 (*d* 1,4) при ~0° постепенно прибавляют 1 *г* II, через 10 мин. выливают в лед и получают III, т. пл. 102—103° (из разб. сп.). К горячему р-ру 1 *г* II в 20 *мл* CH_3COOH прибавляют 5 *мл* 20%-ного р-ра Br_2 в CH_3COOH, оставляют на ~ 12 час., разбавляют и получают IV, т. пл. 199—200° (из разб. CH_3COOH). К 0,5 *г* IV в 5 *мл* CH_3COOH при ~ 0° прибавляют 5 *мл* HNO_3 (*d* 1,4), через 10 мин. выливают в лед и получают V, т. пл. 156—157° (из CH_3COOH). При действии 4 *мл* 20%-ного р-ра Br_2 в CH_3COOH на 1 *г* III в 5 *мл* CH_3COOH также получают V. Смесь р-ров 1 *г* II в 20 *мл* CH_3COOH и 2 *мл* Br_2 в 10 *мл* CH_3COOH нагревают 4 часа при ~ 100°, разбавлением выделяют VI, т. пл. 101—102° (из разб. сп.). VI кипятят 2 часа с избытком 20%-ного KOH, подкисляют HNO_3 и выделяют дибромпроизводное. Часть XI см. РЖХим, 1958, 4560.

Ю. Волькенштейн

28723. Исследования в ряду сульфонов. V. Новые производные 4-фенилсульфонбензоилгидразона. М а в р о д и н, З о т т а, В о р е л - С т о е н е с к у, О т е л я н у (Untersuchungen aus der Gruppe der Sulfone. (V). Neue Derivate des 4-Phenylsulfon-benzoyl-hydrazons. M a v r o d i n A., Z o t t a V., V o r e l - S t o e n e s c u M., O t e l e a n u D.), Pharmaz. Zentralhalle, 1957, 96, № 10, 509—516 (нем.)

При поисках новых противотуберкулезных средств нагреванием альдегидов с гидразидами замещ. дифенилсульфонкарбоновых к-т в спирте синтезированы 4-$RC_6H_4SO_2C_6H_4CONHN{=}CHR'$-4′ (приводятся R,R′, выход в %, т. пл. в °C, в скобках р-ритель): H, C_6H_5, 80, 163—164 (диоксан); H, 2-HOC_6H_4, 91, 174—175 (CH_3COOH); H, 4-HOC_6H_4, 78, 231—232 (сп.); H, 3-CH_3O-4-HOC_6H_3, 70,5, 190 (диоксан); H, 4-$(CH_3)_2NC_6H_4$, 72,6, 189—190 (ацетон-сп.); H, 4-ClC_6H_4, 83,3, 148 (ксилол); H, 2-$NO_2C_6H_4$, 65,6, 125 (водн. CH_3COOH); H, 4-$NO_2C_6H_4$, 58, 152 (CH_3COOH); Cl, C_6H_5, 85, 203 (диоксан); Cl, 2-HOC_6H_4, 84,2, 252 (сп.); Cl, 4-HOC_6H_4, 77,4, 228—229 (диоксан); Cl, 3-CH_3O-4-HOC_6H_3, 96,5, 218—219 (CH_3COOH); Cl, 4-$(CH_3)_2NC_6H_4$, 98,6, 236 (диоксан); Cl, 4-ClC_6H_4, 97, 222—223 (CH_3COOH); Cl, 2-$NO_2C_6H_4$, 91, 190 (CH_3COOH); Cl, 4-$NO_2C_6H_4$, 81,6, 238 (диоксан); Br, 4-BrC_6H_4, 80,6, 200—201 (диоксан); Br, 2-HOC_6H_4, 93,8, 266 (CH_3COOH); Br, 4-HOC_6H_4, 88,3, 237 (сп.); Br, 3-CH_3O-4-HOC_6H_3, 89,8, 222—223 (сп.); Br, $(CH_3)_2NC_6H_4$, 92,6, 240—241 (диоксан); Br, 4-ClC_6H_4, 95,5, 230 (диоксан); Br, 2-$NO_2C_6H_4$, 90,5, 193 (CH_3COOH); Br, 4-$NO_2C_6H_4$, 96,3, 243—244 (CH_3COOH); $C_6H_5CH{=}NNHCO$, C_6H_5, 84,2, 273 (CH_3COOH); 2-$HOC_6H_4CH{=}NNHCO$, 2-HOC_6H_4, 86,8, 249—250; 4-$HOC_6H_4CH{=}NNHCO$, 4-HOC_6H_4, 43, 298 (сп.); 3-CH_3O-4-$HOC_6H_3CH = NNHCO$, 3-CH_3O-4-C_6H_3, 65, 237—239; 4-$(CH_3)_2NC_6H_4CH{=}NNHCO$, $(CH_3)_2NC_6H_4$, 61, 230 (гликоль); 4-$ClC_6H_4CH{=}NNHCO$, 4-ClC_6H_4, 54, 320—321 (гликоль); 2-$NO_2C_6H_4CH{=}NNHCO$, 2-$NO_2C_6H_4$, 50,6, 268—269 (CH_3COOH); 4-$NO_2C_6H_4CH{=}NNHCO$, 4-$NO_2C_6H_4$, 61,8, 284 (диоксан). Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 41088.

В. Скородумов

28724. Цианоэтилирование некоторых сульфонов, производных 2,4,5-трихлорбензилсульфидов. Ю м а р, Ш у л ь ц е (Cyanäthylierung einiger von 2,4,5-Trichlorbenzylarylsulfiden abgeleiteter Sulfone. J u m a r A l f r e d, S c h u l z e W i l f r i e d), J. prakt. Chem., 1957, 5, № 1-2, 83—90 (нем.)

При поисках в-в, обладающих инсектицидным (ИД) и акарицидным (АД) действиями, получен ряд RCH_2SR' (I), окисленных далее в RCH_2SO_2R' (II); последние действием $CH_2{=}CHCN$ (III) превращаются в $RCH(CH_2CH_2CN)SO_2R'$ (IV) или, когда это позволяют пространственные условия, в $RC(CH_2CH_2CN)_2SO_2R'$ (V). 0,25 моля RSH вносят в р-р 7,5 *г* Na в 300—500 *мл* спирта, прибавляют постепенно 0,275 моля 2,4,5-Cl_3C_6-

H_2CH_2Cl, кипятят 2 часа, выливают в воду, эфиром экрастрагируют I, R = 2,4,5-$Cl_3C_6H_2$ [приводятся R′, выход I в %, т. кип. в °C/*мм* или т. пл. в °C (из сп.)]: C_6H_5 (Ia), 86, 176,5/0,5; 2-$CH_3C_6H_4$, 80, 162/0,15; 4-$CH_3C_6H_4$, 82, 163,5/0,08; 3-Cl-4-$CH_3C_6H_3$ (Iб), 80, 194/0,5; 2,3,5-Cl_3-4-CH_3C_6H, 54, 126; 4-ClC_6H_4 (Iв), 67, 172/0,3; 3,4-$Cl_2C_6H_3$ (Iг), 74, 206/0,8; 2,5-$Cl_2C_6H_3$, 89, 89,5; 2,4,5-$Cl_3C_6H_2$, 64, 94—100. Аналогично получают I (даны R,R′, выход в %, т. кип. в °C/*мм*): 2-ClC_6H_4, C_6H_5, 96, 114/0,03; 4-ClC_6H_4, C_6H_5 (Iд), 85, 139/0,5 (т. пл. 77,5—78°); 3,4-$Cl_2C_6H_3$, C_6H_5 (Ie), 73, 162/1,3; 2,4-$Cl_2C_6H_3$, C_6H_5 (Iж), 73, 125/0,2. I, R = 2,4,5-$Cl_3C_6H_2$, в лед. CH_3COOH окисляют избытком H_2O_2 (1 час, 50—70°; ~ 12 час., ~ 20°), получают II, R = 2,4,5-$Cl_3C_6H_2$ [приводятся R′, выход в %, т. пл. в °C (из лед. CH_3COOH)]: C_6H_5, 96, 154—154,5; 2-$CH_3C_6H_4$, 90, 134—135; 4-$CH_3C_6H_4$, 97, 167—168; 3-Cl-4-$CH_3C_6H_3$, 92, 159,5—161; 2,3,5-Cl_3-4-CH_3C_6H, 68, 194,5—195; 4-ClC_6H_4, 92, 159—160; 3,4-$Cl_2C_6H_3$, 86, 172,5—175; 2,5-$Cl_2C_6H_3$, 80, 182—184; 2,4,5-$Cl_3C_6H_2$, 60, 203—204,5; а также II (даны R,R′, выход в %, т. пл. в °C): 2-ClC_6H_4, C_6H_5, 77, 71—71,5; 3-ClC_6H_4, C_6H_5, 91, 187,5—189; 3,4-$Cl_2C_6H_3$, C_6H_5, 55, 189; 2,4-$Cl_2C_6H_4$, C_6H_5, 94, 128—128,5. К 0,1 моля II в безводн. CH_3CN (VI) прибавляют 2,5—3 *г* 60%-ного тритона Б и при охлаждении льдом 12 *г* III (< 38°) если не все переходит в р-р, прибавляют еще VI, оставляют на 20 час. при ~ 20°, приливают воду, получают IV, R = 2,4,5-$Cl_3C_6H_2$ (приводятся R′, выход в %, т. пл. в °C): C_6H_5, 70, 130—130,5; 2-$CH_3C_6H_4$, 94, 155—156,5; 4-$CH_3C_6H_4$, 96, 143—144,5; 3-Cl-4-$CH_3C_6H_3$, 88, 200—202,5; 2,3,5-Cl_3-4-CH_3C_6H, 20, 196—200; 4-ClC_6H_4, 76, 130—131,5; 3,4-$Cl_2C_6H_3$, 73, 159—160,5; 2,5-$Cl_2C_6H_3$, 58, 118,5—120; 2,4,5-$Cl_3C_6H_2$, 65, 210—211, а также IV (даны R,R′, выход в %, т. пл. в °C): 2-ClC_6H_4, C_6H_5, 63, 85—86; 2,4-$Cl_2C_6H_3$, C_6H_5, 76, 105—105,5. Попытки получения V путем изменения условий и кол-в реагентов к успеху не приводят; удалось получить следующие V (даны те же показатели): 4-ClC_6H_4, C_6H_5, 54, 200—201,5; 3,4-$Cl_2C_6H_3$, C_6H_5, 59, 199,5—201. Все т-ры плавления исправлены. Особенно сильным АД обладает Iд, равный известному I, R = R′ = 4-ClC_6H_4; хорошее АД имеют Ia, Iв, Ie и I, R = R′ = C_6H_5; небольшое АД проявляют Iб, Iг и Iж. II, IV и V лишены ИД и АД.

В. Скородумов

28725. Разложение некоторых эфиров *n*-толуолсульфокислоты. Хиккинботтом, Роджерс (The decomposition of some esters of toluene-*p*-sulphonic acid. Hickinbottom W. J., Rogers N. W.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 4131—4132 (англ.)

Синтезированы и исследованы свойства циклогексилового (I), циклопентилового (II) и 1,3,3-триметилбутилового (III) эфира *n*-толуолсульфокислот (IV к-та). Очищ. I—III месяцами могут оставаться без изменения в отсутствие влаги и к-ты. Неочищ. I—III разлагаются при хранении приблизительно через неделю с выделением IV, олефинов и их полимеров; нагревание и добавка IV ускоряет разложение. I разлагается нацело при нагревании (120°, 1 час) или при добавке IV. Из нейтр. продуктов разложения I и II перегонкой выделены фракции углеводородов (УВ) C_{12}, в основном насыщ. УВ (дициклогексил и другие УВ, содержащие, по-видимому, метилциклопентановое кольцо) и фракции C_{18} (по-видимому смесь, ненасыщ. УВ), а также значительное кол-во высших полимеров. III дает при разложении ненасыщ. димер, содержащий спирт, остаток, а также тример и полимеры. К 1,8 моля циклогексанола в 650 *мл* свежеперегнанного C_5H_5N добавляли при размешивании (−8°) 1,7 моля *n*-CH_3-$C_6H_4SO_2Cl$ (в три приема, ⩽ −3°) и размешивали 4 часа (0°), через ~ 12 час. (0°) обрабатывали 1 *л* конц. HCl; выделено 380 *г* I, т. пл. 45,5—46°. Аналогично получены II, т. пл. 27°, и III, т. пл. 46° (все из петр. эф.).

Г. Крюкова

28726. Исследования в области эфиров сульфокислот. Сообщение I. Синтез и акарицидные свойства некоторых эфиров γ-хлоркротилсульфокислоты. Есаян Г. Т., Марджанян Г. М., Оганесян Р. М., Устян А. К., Изв. АН АрмССР, Сер. хим. н., 1957, 10, № 4, 277—282 (рез. арм.)

Для изучения влияния эфирных групп на акарицидные свойства (АС) эфиров алифатич. сульфокислот получен ряд $CH_3CCl{=}CHCH_2SO_2OR$ (I), где R = C_6H_5 (Ia), 2-$CH_3OC_6H_4$ (Iб), 2-$NO_2C_6H_4$ (Iв), 4-ClC_6H_4 (Iг), β-нафтил (Iд), хинолил-8 (Ie), 4-метилкумарил-7 (Iж), $ClCH_2CH_2$ (Iз), а также *n*-$C_6H_4(OSO_2CH_2CH{=}CClCH_3)_2$ (II). На примере Ia изучены свойства этого ряда в-в. Ia устойчив к нагреванию с водой; омыляется 5%-ным NaOH (несколько часов, ~ 100°); под действием спирт. KOH (10 час., ~ 100°) расщепляется на фенетол и $CH_3C{\equiv}CCH_2SO_2OK$; вместо ожидаемых $C_6H_5OSO_2CH_2$-COOH и CH_3COOH при окислении $KMnO_4$ в водн. и ацетоновых р-рах получаются газообразные продукты; при действии избытка 20%-ной HNO_3 при ~ 100° образуется небольшое кол-во хинона. 1 моль фенола в C_6H_6 (~5%-ный р-р) нагревают несколько часов с 1 молем KOH, прибавляют 1 моль $CH_3CCl{=}CHCH_2SO_2Cl$ (III), нагревают 6—8 час. при ~ 100°, фильтрат промывают 5%-ным NaOH, перегонкой выделяют Ia, выход 49,3%, т. кип. 171—172°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5330, d_4^{20} 1,2851. Аналогично получают I (приводятся в-во, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): Iб, 19,4, 207—211/10 (т. пл. 19,4°), —, —; Iв, 31,3, 197—200/5, 1,5562, 1,4069; Iг, 42,7, 180—185/4, 1,5495, 1,4035. К 1 молю OH-содержащего соединения и 1,2 моля III прибавляют 3—4-кратное кол-во NC_5H_5, оставляют на 48 час. при ~ 20°, выливают в разб. HCl (в случае Ie — в воду), получают I (перечисляются в-во, выход в %, т. пл. в °C): Iд, 73, 55—56; Ie, 51,1, 55—56; Iж, 71,9, 129—130; Iз, 24,7,— (т. кип. 162—163°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4430, d_4^{20} 1,3620); а также II, выход 70,2%, т. пл. 92—93°. Наиболее сильными АС в испытаниях на паутинном клещике оказались Iг и Iж, мало уступая известному инсектициду $C_6H_5SO_2OC_6$-H_4Cl-*n*.

В. Скородумов

28727. Новый синтетический метод получения 4-метилсульфонилбензиламина. Танака, Анмо (Anmo Toshio) Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 3, 311—312 (японск.; рез. англ.)

Предложен новый метод синтеза 4-метилсульфонилбензиламина (I), пригодный для пром-сти. Через плав 36 *г* *n*-толилметилсульфона при 125° и освещении УФ-светом пропускают 6 час. сухой Cl_2, разгонкой выделяют *n*-хлорметилфенил-метилсульфон (II), выход 56,5%, т. кип. 190—210°/11,5 *мм*, т. пл. 65,5° (из метанола). При кипячении 1 час 30 *г* II в 100 *мл* $CHCl_3$ с 30 *г* гексаметилентетрамина (III) в $CHCl_3$ получен комплекс II с III, выход 79%, т. пл. 120,5—121°. При нагревании (30 мин.) комплекс со смесью 120 *мл* спирта и 60 *мл* конц. HCl получен хлоргидрат I, т. пл. 270—272°.

Л. Яновская

28728. Получение азометиновых производных арилсульфамидов. Кретов А. Е., Абражанова Е. А., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 1993—1997

При взаимодействии $C_6H_5SO_2NCl_2$ (I) с C_6H_5CHO (II), *м*-$NO_2C_6H_4CHO$ (III) и *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$ (IV) в C_6H_6 под влиянием $AlCl_3$ образуется C_6H_5Cl и $C_6H_5SO_2N{=}$ $={}CHR$ (V), где R соответственно C_6H_5 (a), *м*-$NO_2C_6H_4$ (б) и *n*-$(CH_3)NC_6H_4$ (в). Р-ция идет через стадию образования $C_6H_5SO_2NH_2$ (VI), так как в этих условиях VI с II—IV дает соответственно Va, б, в. Аналогично VI с альдегидами реагирует *n*-$ClC_6H_4SO_2NH_2$ (VII). К 13,3 *г* $AlCl_3$ и 150 *мл* C_6H_6 при 25—30° прибавляют по каплям 22,2 *г* I в 50 *мл* C_6H_6 и затем 21,3 *г* II. Через 5 час. (100°) добавляют 10 *мл* 100%-ной HCOOH, отделяют осадок Va, отгоняют р-ритель в вакууме, отделяют Va, общий выход Va 47%, т. пл. 81—82° (из петр. эф.). Из

маточного р-ра выделен C_6H_5Cl, выход 67%. **Va** легко гидролизуется. Аналогично из **I** и **III** синтезирован **Vб**, выход 58,2%, т. пл. 119—122° (из петр. эф. + бзл.), из **I** и **IV**—**Vв**, выход 52,5%, т. пл. 192—195° (из бзл.). Из **VI** и **II** получено 44% **Va**; аналогично синтезированы **Vб** (60,2%), **Vв** (60,5%) и $C_6H_5SO_2NCHR'$, $R' = \alpha$-фурил, выход 51,3%, т. пл. 126—127° (из петр. эф.). Из **VII** синтезированы *п*-$ClC_6H_4SO_2N{=}CHR$ (приведены R, выход в %, т. пл. в °C): C_6H_5, 65,5, 104—106; *м*-$NO_2C_6H_4$, 74, 159—160; *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, 50, 150—152; α-фурил, 52,1, 101—102. А. Кост

28729. **Роль стерического эффекта при образовании 5-окси- и 5-метокси-3-метил-2-этилинданона. Гранже, Корбье, Вина, Но** (Rôle de l'effet stérique dans la formation des hydroxy-5 et méthoxy-5 méthyl-3 éthyl-2 indanones. Granger Robert, Corbier Monique, Vinas Jacques, Nau Pierre), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 10, 1376—1378 (франц.)

В продолжение прошлой работы (РЖХим, 1957, 68826) действием $CH_3CH{=}C(C_2H_5)COCl$ (**I**) на C_6H_5OH (**II**) или $C_6H_5OCH_3$ (**III**) в присутствии $AlCl_3$ (**IV**) получены соответственно 5-окси-(**V**) и 5-метокси-(**VI**) 3-метил-2-этилинданоны, по-видимому, *транс*-строения. При проведении р-ции **I** с **II** в $C_6H_5NO_2$ (3 часа, 90°) в молярном отношении **II** : **I** : **IV** = 1 : 2 : 2,6 наряду с **V** [т. пл. 95°; динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 218—220°] получен эфир **V** и 2-этилкротоновой к-ты (**VII**), т. кип. 200—205°/10 *мм*, регенерирующий при гидролизе **I** и $CH_3CH{=}C(C_2H_5)COOH$ (**VIII**), т. пл. 45°. При проведении р-ции в тех же условиях, но в CS_2 (кипячение 24 часа) наряду с **I** и **VII** получено ~ 10% фенилового эфира **VIII** (**IX**), а при проведении р-ции с эквимолекулярным кол-вами исходных в-в (нагревание 1 час) образуется только **IX**. Отсюда сделан вывод, что **IX** является промежуточным продуктом р-ции (который затем претерпевает перегруппировку Фриса с последующей циклизацией в **V**). Это подтверждается образованием **IX** (с высоким выходом) при простом смешении на холоду **I** с **II**, а также почти колич. изомеризацией **IX** в **V** под влиянием **IV** (в $C_6H_5NO_2$, 3 часа, 90°). **VII** образуется либо этерификацией **V**, либо действием **I** на **IX**. Действием **I** на **III** в присутствии **IV** в условиях аналогичных синтезу **V** получены одновременно **V** и **VI** (т. кип. 80°/15 *мм*; ДНФГ, т. пл. 164—165°). **VI** получен также этилированием с помощью C_2H_5Br 5-метокси-3-метилинданона (**X**), полученного из $RCOCH_3$ (где всюду R = *м*-$CH_3OC_6H_4$) через $CH_3CR(OH)CH_2COOC_2H_5$ (т. кип. 155°/5 *мм*), $CH_3CR{=}CHCOOC_2H_5$ (т. кип. 150—152°/5 *мм*), $CH_3CR{=}CHCOOH$ [т. пл. 101—102°; S-бензилтиурониевая соль (БТС), т. пл. 135—137°], $CH_3CHRCH_2COOC_2H_5$ (т. кип. 150—151°/5 *мм*), CH_3CHRCH_2COOH (БТС, т. пл. 154—155°); CH_3CHRCH_2COCl в присутствии **IV** дает **X**, т. кип. 175—180°/10 *мм*; семикарбазон, т. пл. 208—209°; ДНФГ, т. пл. 233—234°. Деметилированием **X** получен 5-окси-3-метилинданон, т. пл. 145°; ДНФГ, т. пл. 257—259°.

Г. Крюкова

28730. **Реакция олефинов с арилалканами, катализируемая калием. Шап, Пайнс** (The potassium-catalyzed reaction of olefins with arylalkanes. Schaap Luke, Pines Herman), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 18, 4967—4970 (англ.)

При р-циях толуола (**I**), этилбензола (**II**), кумола (**III**) и циклогексилбензола (**IV**) с этиленом (**V**) и пропиленом (**VI**) в присутствии К и антрацена (**VII**) происходит алкилирование боковой цепи, так же как при р-циях, катализируемых Na (РЖХим, 1956, 46867). Механизм р-ций аналогичен предложенному ранее (см. ссылку). Кроме алкилбензолов (АБ), при р-циях катализируемых К, происходит также образование алкилинданов (АИ). Отношение АИ к АБ возрастает при переходе от **I** к **II** и далее к **III**, что объясняется, вероятно, влиянием CH_3-групп у α-С-атома, препятствующих удалению отрицательно заряженного атома С в образовавшемся $C_6H_5C(CH_3)_2CH_2C^{-}H_2$ от ядра; тем самым создаются благоприятные условия для циклизации. Аппаратура и условия р-ции описаны ранее (см. ссылку выше). В р-цию вводят 1 моль АБ, 0,2 моля олефина (ОЛ) и катализатор, состоящий из 1,7 *г* К и 1 *г* **VII**. Продукты р-ции разгоняют и идентифицируют по ИК-спектрам. Перечисляются исходные АБ, ОЛ, т-ра в °C и продолжительность р-ции в часах, полученные АБ и АИ, их общий выход в мол.%, считая на ОЛ, отношение кол-в АБ к АИ в мол.%: **I**, **V**, ~ 190, 11, *н*-$C_3H_7C_6H_5$, индан, 53, 98 : 2; **II**, **V**, ~ 190, 3, *втор*-$C_4H_9C_6H_5$, 1-метилиндан (**VIII**), 64, 86 : 14; **III**, **V**, ~192, 7, *трет*-$C_5H_{11}C_6H_5$ (**IX**), 1,1-диметилиндан (**X**), 34, 49 : 51; **III**, **V** (прибавлены 3,4 *г* Na), 185, 3,5, **IX**, **X**, 33, 34 : 66; **IV**, **V**, 186, 5, 1-этил-1-фенилциклогексан, *спиро*-(циклогексан-1,1'-индан), 13,37 : 63, получено 0,5% дифенила; *трет*-$C_4H_9C_6H_5$, **V**, 190, 11, *втор*-бутил-*трет*-бутилбензолы, 18, —, **III**, **VI** (4 *г* К), 208—233, 6,5, 2,3-диметил-2-фенилбутан, 1,1,2-триметилиндан, 1,1,3-триметилиндан, 4,4, 52 : 27 : 21. Действием CH_3MgJ из инданон-1 получают 1-метилинданол-1 с выходом 59%, т. кип. 102—104°/6 *мм*, т. пл. 56—57° (из лигр.); последний восстанавливают H_2 при 220° в присутствии хромита меди в **VIII**, т. кип. 190°/748 *мм*, $n^{20}D$ 1,5253. Восстановлением 3,3-диметилинданона-1 в тех же условиях и последующим гидрированием в присутствии Pd/C получают **X**, $n^{20}D$ 1,5141. Приведены ИК-спектры полученных АБ. П. Аронович

28731. **Реакция 9-бромметиленфлуорена с амидом калия в жидком аммиаке. Димеризация. Хаусер, Ледницер** (Reaction of 9-bromomethylenefluorene with potassium amide in liquid ammonia. Dimerization. Hauser Charles R., Lednicer Daniel), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 10, 1248—1250 (англ.)

Изучалась р-ция 9-бромметиленфлуорена (**I**) с KNH_2 в жидком NH_3. Вместо ожидавшегося производного фенантрена был выделен 1,2-дифлуоренилиденэтилен (**II**) и соединение (**III**) с т. пл. 125—150°, содержащее по данным ИК-спектра N—H- и C=N-группы. При ~ 20° медленно, при нагревании быстро **III** теряет NH_3 и превращается в пентамерное соединение с т. пл. 311—314° состава $C_{70}H_{47}N_3$ (**IV**), содержащее C=N-группу. Окисление **III** $KMnO_4$ и восстановление **IV** H_2 приводит к флуоренону-9 (**V**) и 9-метилфлуорену (**VI**) соответственно. Выход **II** и **III** из **I** зависит от порядка прибавления компонентов. Замена KNH_2 на $NaNH_2$ снижает выход **II** с 95 до 51%, а применение $LiNH_2$ приводит к осмолу. Обсуждаются возможный механизм р-ции и промежуточные соединения. Описан улучшенный метод синтеза 9-флуоренилиденуксусной к-ты (**VII**). 0,011 моля KNH_2 в жидком NH_3 добавляют за 25 мин. к 0,01 моля **I** в 30 *мл* эфира и 100 *мл* жидкого NH_3. Через 40 мин. добавляют 5 *г* NH_4Cl и испаряют NH_3; остаток промывают водой и эфиром, выход неочищ. **II** 95%, т. пл. 309° (из анизола). 0,3 *г* **II** гидрируют в этилацетате над 0,15 *г* 10%-ного Pd/C и выделяют 197 *мг* ди-(9-флуоренил)-метилена, т. пл. 228—229° (из бзл.-сп.). 0,02 *г* **I** в 200 *мл* эфира добавляют в течение 1,5 часа к 0,045 моля KNH_2 в 400 *мл* жидкого NH_3, через 1 час добавляют NH_4Cl и испаряют NH_3, остаток промывают 500 *мл* эфира и водой, выход **II** 12%. Эфирный экстракт промывают водой и упаривают в вакууме, остается **III**. 2,1 *г* **III** в 50 *мл* ацетона добавляют к 10 *г* $KMnO_4$ в 100 *мл* воды, кипятят 8 час., постепенно добавляя еще 40 *г* $KMnO_4$, отделяют осадок и промывают эфиром, эфир отгоняют из остатка, хроматографией выделяют 0,56 *г* **V**. 0,766 *г* **III** нагревают до 160° в атмосфере

N_2 и получают 0,51 г IV. 380 мг IV восстанавливают над 10%-ным Pd/C, из продукта р-ции выделяют 120 мг в-ва, т. пл. 121—123,5° (из CH_3OH); по упаривании маточного р-ра последнего остается смола, из которой хроматографией выделяют 80 мг VI, т. пл. 41—43°. 0,2 моля этилацетата в 80 мл эфира добавляют к 0,44 моля $LiNH_2$ в 600 мл жидкого NH_3. Через 10 мин. добавляют эфирный р-р 0,2 моля V, заменяют NH_3 на эфир, кипятят 2 часа и добавляют 200 мл разб. HCl. Органич. слой промывают водой, р-ром $NaHCO_3$ и водой. Остаток по отгонке эфира и 2,5 г *n*-толуолсульфокислоты в 500 мл C_6H_6 кипятят до конца выделения воды, добавляют $NaHCO_3$, промывают водой и отгоняют в вакууме р-ритель. Остаток, растворенный в 180 мл спирта, содержащего 20 г NaOH и 20 мл воды, кипятят 2,5 часа, выливают в воду, промывают эфиром, подкисляют и отделяют VII, выход 72%, т. пл. 223,5—224,5°. 0,025 моля VII превращают в дибромид, который обрабатывают водн. щелочью и получают I, выход 78%, т. пл. 73,5—74,5°. И. Леви

28732. **Озонолиз нафталина. Бейли, Гарсия-Шарп** (Ozonolysis of naphthalene. Bailey Philip S., Garcia-Sharp Francisco J.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 8, 1008 (англ.)

При озонировании нафталина в C_6H_6 (—70°) адсорбируется 2 моля O_3; из-за крайней неустойчивости анализировать осаждающийся озонид не удалось.

При замене C_6H_6 на CH_3OH (—70°) также поглощается 2 моля O_3; выделено 85% перекиси (I), т. пл. 126—127° (из этилацетата и C_6H_{14}). При обработке I H_2O_2 в кислой среде получается фталевая к-та; гидролитич. расщепление I приводит к фтальдегидовой к-те. Для первичного озонида предлагается строение (II). И. Леви

28733. **Алкилирование ацетиленом α- и β-нафтолов. Вайсер В. Л.**, Докл. АН СССР, 1957, 115, № 1, 91—93

Изучены условия алкилирования β-нафтола (I) ацетиленом (II). Найдены следующие оптимальные условия: через 10 г I в присутствии 16% $H_3PO_4 \cdot BF_3$ и 1 г HgO в 50 мл этанола или бутанола пропускают II (2 л/час) в течение 3 час. при 65—70° и получают 9-метил-1,2-7,8-дибензксантен (III), выход 68%, т. пл. 173° (из CCl_4 или гептана). При окислении III CrO_3 получен дибенз-γ-ксантон, т. пл. 194°. Продукты, образующиеся при взаимодействии α-нафтола с II, не идентифицированы. Л. Виноград

28734. **Расщепление на антиподы и реакции третичных спиртов: 2-(α-нафтил)-бутанол-2. Дейвис, Кеньон, Тхакер** (The resolution and reactions of tertiary alcohols: 2-1'-naphthylbutan-2-ol. Davies Alwyn G., Kenyon J., Thaker Kumar), J. Chem. Soc., 1957, July, 3151—3153 (англ.)

Получен в оптически активной форме 2-(α-нафтил)-бутанол-2 (I) и исследован ряд превращений I и *dl*-2-(α-нафтил)-пентанола-2 (II). [α] I сильно меняется в зависимости от р-рителя и λ. По Гриньяру из C_2H_5MgBr и метил-α-нафтилкетона получен *dl*-I, т. кип. 120—130°/0,2 мм, т. пл. 51—52° (из эф.-лигр.), пикрат, т. пл. 93—95° (из сп.) с бензоилизоцианатом и следами $(CH_3)_3N$ дает 1-метил-1-(α-нафтил)-пропил-N-бензоилкарбамат, т. пл. 121—122°. Аналогично из метил-*н*-пропилкетона и α-нафтил-MgBr получен II, т. кип. 122—130°/0,5 мм, т. пл. 63—64°; пикрат, т. пл. 146°. Смесь 20 г *dl*-I, 14,8 г фталевого ангидрида и 11,1 г $(C_2H_5)_3N$ нагревают 16 час. при 90—95°, и получают кислый фталат I (III), выход 53%, т. пл. 131° Аналогично из II получен кислый фталат, т. пл 96° (из петр эф.). Из р-ра 50 г III, 57 г бруцина в 500 мл горячего ацетона через ~ 12 час. выделяется 60 г осадка «А», который после 3 перекристаллизаций из $CHCl_3$: ацетона (120 : 90) дает 18 г, чистой бруциновой соли (—)-III, из которой выделен (—)-III, т. пл. 115° (из CS_2), $[\alpha]^{16}D$ —52,6° (*c* 4,67; сп.). Фильтрат после отделения осадка «А» упарен до 80 мл, отделено 8 г осадка, а фильтрат разложен разб. к-той получен (+)-III, после 3 перекристаллизаций из CS_2 имеющий $[\alpha]^{16}D$ +51,6° (*c* 3,97; сп.), т. пл. 113—114°. Из (—)-III или (+)-III действием Na или $LiAlH_4$ выделен соответственно (—)- и (+)-I, т. пл. 29—30°, $[\alpha]D$ ±7,5°. Р-р 1 г (—)-III, 0,64 г *n*-толуолсульфината Na в 20 мл HCOOH через ~ 12 час., разбавляют водой и получают 1-метил-1-(α-нафтил)-пропил-*n*-толилсульфон (IV), т. пл. 131—132° (из сп.), оптически неактивен. IV получен также из *dl*-I и (—)-I. Аналогично получен сульфон из *dl*-II, т. пл. 136° (из сп.). Из р-ра 1 г *dl*-III в 20 мл 0,3 н. NaOH через месяц получено 0,2 г осадка ди-[1-метил-1-(α-нафтилпропил]-фталата. Аналогично кислый фталат *dl*-II дает дифталат-II, т. пл. 68° (из эф.). Действием 90%-ной H_2O_2 на *dl*-I или *dl*-III получена гидроперекись 1-метил-1-α-нафтилпропила в виде масла. Р-р 0,21 г последней, 0,27 г трифенилкарбинола и капли H_2SO_4 в 10 мл CH_3COOH через 2 часа разбавляют водой и получают перекись 1-метил-1-α-нафтил-пропилтрифенилметила, т. пл. 114°. В. Потапов

28735. **Реакции галоидметаллалкоголятов. IV. Реакции галоидцинкалкоголятов первичных и вторичных ароматических спиртов со сложными эфирами. Лапкин И. И., Рыбакова М. Н.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 8, 2232—2234

При р-ции галоидцинккарбинолятов первичных или вторичных ароматич. спиртов со сложными эфирами образуются соответствующие диароматич. простые эфиры. При повышении электроотрицательности арильных радикалов увеличивается выход простого эфира; выходы понижаются при понижении константы диссоциации к-ты, из которой образован сложный эфир; кажущееся исключение в случае ZnCl-ди-α-нафтилкарбинолята (I) объясняется его малой растворимостью в эфире; с $CH_3COOC_2H_5$ и $C_6H_5COOC_2H_5$ хлорцинккарбиноляты первичных и вторичных ароматич. спиртов в эквимол. соотношениях не взаимодействуют. Безводн. $ZnCl_2$ покрывают слоем безводн. эфира (3 объема), прибавляют р-р эквимол. кол-ва C_2H_5MgBr в эфире, нагревают 1 час, прибавляют р-р карбинола в равном объеме эфира (если он плохо растворим в эфире, как напр., ди-α-нафтилкарбинол, то добавляют 1 объем толуола), нагревают 30 мин., постепенно добавляют эквимол. кол-во сложного эфира, нагревают 3—12 час. и разлагают водой и 10%-ной CH_3COOH. Получают [перечислены алкоголят, сложный эфир, состав продуктов р-ции (простой эфир, исходный карбинол) в %, продолжительность нагревания в часах]: ZnCl-бензгидролят (II) + + $HCOOC_2H_5$ (100, —), 3; II $(COOC_2H_5)_2$ (100, —), 3; II $(CH_2COOC_2H_5)_2$ (—, 100) 3; II, $CH_2(COOC_2H_5)_2$ (30, 70), 3; II, $C_6H_5COOC_2H_5$ (—, 100), 3; II, $SO_2(OC_2H_5)_2$ (30, 70), 3; II, $CH_3COOC_2H_5$ (—, 100), 3; Zn-ди-*n*-толилкарбинолят (III), $HCOOC_2H_5$ (67, 33), 3; III $(COOC_2H_5)_2$ (100, т. пл. 186°), 6; III, $CH_2(COOC_2H_5)_2$ (33, 67), 6; I, $HCOOC_2H_5$ (54, 46), 3; I, $(COOC_2H_5)_2$ (35, 65), 3; I, $(COOC_2H_5)_2$ (66, 34), 6; I, $(COOC_2H_5)_2$ (100, —), 12. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 22492. Г. Швехгеймер

28736. **Ориентация в реакциях Фриделя — Крафтса, проводимых с 2-метокси-1-метилнафталином. Бу Хой, Лави** (Orientation in Friedel — Crafts reac-

tions with 2-methoxy-1-methylnaphthalene. Buu-Hoi Ng. Ph., Lavit Denise), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 8, 912—914 (англ.)

Высказанное ранее, но не подтвержденное, предположение о вступлении ацильной группы в 6-е положение 1,2-(CH_3) (OCH_3)$C_{10}H_6$ (I) при р-ции его по Фриделю — Крафтсу доказано идентичностью продуктов восстановления по Кижнеру 1,2,6-(CH_3)-(CH_3O) (CH_3CO)$C_{10}H_5$ и 1,2,6-(CHO) (CH_3O) (C_2H_5)-$C_{10}H_5$ (II). Вступление CH_3CO-группы в положение 6 и 8 при аналогичной р-ции 2-$CH_3OC_{10}H_7$ указывает на пространственное затруднение, создаваемое у положения 8 пери-метильной группы I. Синтез II осуществлен формилированием 2,6-(CH_3O) (C_2H_5)$C_{10}H_6$ (III) диметилформамидом (IV) в присутствии $POCl_3$. Положение CHO-группы во II доказано р-цией с $C_6H_5CH_2CN$ (V) и последующим превращением образовавшегося 1-фенил-2-(6-этил-2-метокси-1-нафтил)-акрилонитрила (VI) в 3′-этил-3-фенил-5,6-бензокумарин (VII). Синтезирован ряд новых замещ. в положении 6 гомологов нафтолов, альдегидов и кетонов нафталинового ряда. Нагревание р-ра 66,5 *г* 2,6-(CH_3O) (CH_3CO)$C_{10}H_6$ (VIII) и 67 *г* 98%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ (IX) в 400 *мл* диэтиленгликоля (X) при 120° и последующая обработка 55 *г* KOH дают III, выход 50 *г*, т. кип. 160—161°/14 *мм*, т. пл. 62° (из сп.). Кипячением 5 час. 48,5 *г* III, 22,8 *г* IV и осторожно прибавленных 48,5 *г* $POCl_3$ получают II, выход 47 *г*, т. кип. 210—211°/12 *мм*, т. пл. 61° (из сп.). При восстановлении 44 *г* II в 260 *мл* X 44 *г* IX и 39 *г* KOH получают 1,2,6-(CH_3) (CH_3O) (C_2H_5)$C_{10}H_5$ (XI), выход 32,5 *г*, т. кип. 178—180°/17 *мм*, т. пл. 41° (из сп.); кипячение 5 *г* X с 20 *г* хлоргидрата пиридина (XII) дает 1,2,6-(CH_3) (OH) (C_2H_5)$C_{10}H_5$, выход 3,5 *г*, т. пл. 102° (из циклогексана). При р-ции 0,8 *г* II и 0,48 *г* V в теплом спирте в присутствии NaOH получают VI, выход 0,7 *г*, т. пл. 136°; кипячение 0,5 *г* VI с 5 *г* XII дает VII, выход 0,3 *г*, т. пл. 141° (из сп.). Из 100 *г* 2,6-(CH_3O) (C_2H_5CO)$C_{10}H_6$ получен 2,6-(CH_3O) (*н*-C_3H_7)-$C_{10}H_6$ (XIII), выход 79 *г*, т. кип. 171—172°/13 *мм*, т. пл. 56° (из сп.); побочным продуктом р-ции является соответствующий азин, т. пл. 241°. Из 78 *г* XIII получен 1,2,6-(CHO) (CH_3O) (*н*-C_3H_7)$C_{10}H_5$ (XIV), выход 75 *г*, т. кип. 216—218°/13 *мм*, т. пл. 49° (из сп.); тиосемикарбазон XIV, т. пл. 258° (разл., из сп.). 67 *г* XIV превращены в 1,2,6-(CH_3) (CH_3O) (*н*-C_3H_7)$C_{10}H_5$ (XV), выход 56 *г*, т. кип. 183—185°/15 *мм*, т. пл. 35° (из сп.), и 53 *г* XV — в 1,2,6-(CH_3) (OH) (*н*-C_3H_7)$C_{10}H_5$, выход 44 *г*, т. кип. 194—195°/15 *мм*, т. пл. 99° (из циклогексана). Из XIV получен также 6-*н*-пропильный гомолог VI, т. пл. 126° (из сп.), превращенный далее в 3′-*н*-пропильный гомолог VII, т. пл. 136° (из сп.). Р-цией VIII с соответствующими альдегидами получены разные производные халконов: 2-фурилиденовое, т. пл. 112° (из сп.), *п*-анизалевое, т. пл. 131° (из сп.), и 1-нафтилиденовое, т. пл. 173° (из сп.+ бзл.).

К. Хайкина

28737. **Строение и реакции госсипола. V. Гексаметиловый эфир метилапогоссипола и 2,3-диметокси-4-изопропил-5-аллилтолуол.** Ширлей, Броди, Шихан (Structure and reactions of gossypol. V. Methylapogossypol hexamethyl ether and 2,3-dimethoxy-4-isopropyl-5-allyltoluene. Shirley David A., Brody Sam S., Sheehan William C.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 5, 495—497 (англ.)

Восстановлением госсипола (I) $LiAlH_4$ с последующим метилированием $(CH_3)_2SO_4$ получен гексаметиловый эфир метилапогоссипола (II). Для подтверждения строения II в качестве промежуточного продукта для его получения был синтезирован 2,3-диметокси-4-изопропил-5-аллилтолуол (III) из 2-окси-3-изопропил-6-метилбензойной к-ты (IV) через 2-метокси-3-изопропил-6-метилбензойную к-ту (V), 2-метокси-3-изопропил-6-метиланилин (VI), 2-метокси-3-изопропил-6-метилфенол (VII), аллиловый эфир VII (VIII) и 2-метокси-3-изопропил-4-аллил-6-метилфенол (IX). К смеси 5 *г* порошкообразного $LiAlH_4$ в 200 *мл* эфира в атмосфере N_2 добавляют 5 *г* уксуснокислого комплекса I в 300 *мл* эфира, размешивают 18 час., гидролизуют влажным эфиром и водн. CH_3OH, подкисляют разб. CH_3COOH и HCl. Эфирный р-р приливают к смеси 6 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ в 25 *мл* CH_3OH, получают II, выход 7%, т. пл. 239—241°. К 0,3 моля расплавленной IV постепенно приливают р-р 0,92 моля KOH в 90 *мл* воды и 0,75 моля $(CH_3)_2SO_4$ и получают метиловый эфир V, выход 43%, т. кип. 156—160°/20 *мм*, $n^{27,5}D$ 1,4988. 1,15 моля IV обрабатывают, как указано выше, добавляют 145 *г* KOH в 135 *мл* воды, кипятят 3 часа, фильтруют, охлаждают и экстрагируют петр. эфиром V, выход 68%, т. пл. 83—84°. VI получают по описанному методу (Briggs L. H., Luttleton J. W., J. Chem. Soc., 1943, 421), выход хлоргидрата VI 48%, VI, т. кип. 75—80°/0,1—0,15 *мм*, $n^{29}D$ 1,5212. Водн. р-р VI диазотируют при 0—5°, диазосоединение разрушают кипячением с H_2SO_4 и получают VII, выход 45%, т. пл. 47—47,5°. Смесь 0,507 моля VII, 0,507 моля бромистого аллила, 0,507 моля K_2CO_3 и 190 *мл* ацетона кипятят 19 час., разбавляют 500 *мл* воды и извлекают петр. эфиром VIII, выход 88%, т. кип. 82—85°/0,7—1,1 *мм*, $n^{27}D$ 1,4980. Смесь 0,437 моля VIII и 193 *мл* диэтиланилина кипятят 17 час. в атмосфере N_2 и получают IX, выход 94%. 0,472 моля IX метилируют смесью 0,707 моля $(CH_3)_2SO_4$ и 0,94 моля KOH в 80 *мл* воды и получают III, выход 52%, т. кип. 93—98°/0,85—1,2 *мм*, $n^{27}D$ 1,5075. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 74596.

Ц. Гельфер

28738. **Изучение производных нафтоилбензойной кислоты.** Цунода (Tsunoda Takahiro), Тиба дайгаку когакубу кэнкю хококу, Res. Repts Fac. Technol. Chiba Univ., 1956, 7, № 12, 19—82 (японск.; рез. англ.)

При конденсации фталевого ангидрида с нафталином (I) или его производными в присутствии $AlCl_3$ образуются соединения *о*-RC_6H_4COOH (II) (приводятся положение заместителя в I, R и т. пл. II в °C): —, нафтоил-1 (IIа), —; —, нафтоил-2 (IIб), —; β-Cl, 7-хлорнафтоил-1 (IIв), 212,5—213; β-Cl, 6-хлорнафтоил-1 (IIг), 176—177; α-Cl, 4-хлорнафтоил-1 (IIд), —, и IIв (образование которого происходит за счет перегруппировки исходного I в β-изомер); β-CH_3-CONH, 7-ацетиламинонафтоил-1 (IIе), 243—247 (разл.); β-CH_3CONH, 6-ацетиламинонафтоил-1, 270—274,5 (разл.); α-OH, 4-оксинафтоил-1 (IIж), 205—206; α-OH, 1-оксинафтоил-2 (IIз), 184—185. Аналогично из ацетанилида получают II, R = *п*-$CH_3CONHC_6H_4CO$ (IIи), т. пл. 270—276 (разл.). При циклизации II с помощью H_2SO_4 получают производные 1,2-бензантрахинона (III) (приводятся исходный II, заместители в III и т. пл. в °C): IIб, —, —; IIв, 2-Cl, 232—233; IIг, 3-Cl, 215—216; IIе, 2-амино, 196—197. При циклизации сплавлением с $AlCl_3$ IIа дает 2,3-бензантрахинон, а IIи — β-ацетиламиноантрахинон. IIж при обработке P_2O_5 в $C_6H_5NO_2$ циклизуется до 3-окси-III, а при сплавлении с H_3BO_3 перегруппировывается в IIз. При хлорировании IIа и IIб в CH_3COOH получают 5-хлор-IIа и дихлор-IIб, т. пл. 160—161°. Бромирование IIб в CH_3COOH дает 5-бром-IIб, т. пл. 198,5—199°, и дибром-IIб, т. пл. 165,5—166°. При нитровании III по-

лучают 1-нитро-III и 3-нитро-III, строение которого подтверждено восстановлением $C_6H_5NHNH_2$ до аминопроизводного (т. пл. 252,5—253°). Нитрование **IIa** дает 8-нитро-IIa, т. пл. 244—245° (разл.). При сплавлении IIд или 5-хлор-IIa с $AlCl_3$ получают 4-хлор-1,8-фталоилнафталин, т. пл. 193—194°; в тех же условиях 5-бром-IIa дает 4-бром-1,8-фталоилнафталин, т. пл. 209—210°. Т. Амбруш

28739. Конденсация 7-бромаценафтена с натрбензилцианидом. Василиу, Бэрбулеску (Condensarea 7 bromacenaftenului cu cianura de benzil sodată. Vasiliu G., Bărbulescu N.), An. Univ. «C. I. Parhon». Ser. ştiinţ. natur., 1957, № 14, 85—89 (рум.; рез. русск., франц.)

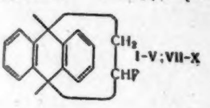
С целью установления условий превращения $C_6H_5CRR'CN$ в соответствующую к-ту **синтезированы** нитрилы (аценафтил-7)-фенилуксусной к-ты (I) и (аценафтил-7)-фенилэтилуксусной к-ты (II), исходя из 7-бромаценафтена (III) и натрбензилцианида или натрэтилбензилцианида. К нагретому эфирному р-ру $C_6H_5CH_2CN$ (200 *мл* : 50 *г*) в течение 2 час. прибавляют 4,1 *г* $NaNH_2$, нагревают еще 6 час. и через ~16 час. прибавляют 50 *г* **III**; нагревают еще 2 часа, обрабатывают водой (+5°) и выделяют **I**, выход 29,2 *г*, т. пл. 132—133° (из бзл.). Омылением I в щел. среде (10 *г* KOH + 50 *мл* изоамилового сп.) получают (аценафтил-7)-фенилуксусную к-ту, выход 66%, т. пл. 213—214° (из сп.). Омылить II не удалось ни в щелочной, ни в кислой среде. А. Марин

28740. Синтез 1-нитроантрахинонкарбоновой-2 кислоты. Хида, Като (Hida Mitsuhiko, Kato Shinpachiro), Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1957, **15**, № 6, 299—302 (японск.)

К 150 *г* толуола и 37 *г* фталевого ангидрида прибавляют за 30 мин. 70,7 *г* $AlCl_3$, нагревают 30 мин. при 70°, через 7 час. (~20°) разлагают водой, льдом и конц. HCl, отгоняют с паром, подщелачивают, вновь отгоняют с паром, остаток подкисляют и получают 2-*n*-толуилбензойную к-ту (I), выход 96,9%, т. пл. 137—139,5° (из 40%-ной CH_3COOH). Р-р 24 *г* I в 144 *г* конц. H_2SO_4 нагревают 4 часа при 120°, выливают в воду и после переосаждения из р-ра $NaHCO_3$ получают 2-метилантрахинон (II), выход 95,4%, т. пл. 170—173,5° (из сп.). К 4,44 *г* II в 48,4 *г* 90%-ной H_2SO_4 при 10—12° добавляют (2 часа) смесь 1,9 *г* 66,4%-ной HNO_3, 3,7 *г* 96,2%-ной H_2SO_4 и 0,3 *г* воды, выдерживают при той же т-ре 3 часа и получают 1-нитро-2-метилантрахинон (III), выход 84,6%, т. пл. 274,5—275,5° (из *o*-$C_6H_4Cl_2$), если повысить т-ру р-ции, то выход III снижается. Изучено влияние т-ры и конц-ии H_2SO_4 на окисление III посредством CrO_3 с целью подбора оптимальных условий образования 1-антрахинонкарбоновой-2 к-ты (**IV**). Наилучший выход IV (86,6%) получен при окислении 8,9 *г* III в 75%-ной H_2SO_4 (140 *г* 96,7%-ной H_2SO_4, 40 *г* воды) добавлением в течение 6 час. при 50° р-ра 17,5 *г* $Na_2Cr_2O_7$ в 9 *г* воды с последующим нагреванием при 90° в течение 24 час., т. пл. 287—287,5° (из лед. CH_3COOH); при снижении конц-ии H_2SO_4 выход **IV** резко падает; в пределах 65—90° т-ра мало влияет на выход IV. Л. Яновская

28741. Аддукт антрацена с метиловым эфиром акриловой кислоты. Сёно, Кодама, Ода (Shono Tatuya, Kodama Shunichi, Oda Ryohei), Коге кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 8, 582—584 (японск.)

В продолжение прошлой работы (РЖХим, 1958, 22297) нагреванием 178 *г* антрацена и 258 *г* $CH_2{=}CHCOOCH_3$ (190—200°, 5—8 *ат*, 10 час.) получен аддукт (I R = $COOCH_3$), выход 98%, т. пл. 116,5—119,5°. При гидролизе I кипячением с 10%-ным NaOH (2 часа) образуется к-та (II R = COOH), выход 72—78%, т. пл. 186—189°, которая кипячением с $SOCl_2$ превращена в хлорангидрид (III R = COCl) с колич. выходом. Р-р III в 200 *мл* эфира прибавляют за 20 мин. к р-ру натрийацетоуксусного эфира (из 63 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ в 50 *мл* эфира и 5,2 *г* Na) при —2—0°, затем кипятят 1,5 часа, фильтруют, разбавляют сухим эфиром, вновь фильтруют, р-рители удаляют в вакууме, в остатке в-во [IV R = $COCH(COCH_3)COOC_2H_5$], выход 87%, оранжевое масло. IV кипятят с 10%-ным NaOH и получают кетон (V R = $COCH_3$), выход 69,5%, т. пл. 145—148°, и одновременно к-ту II, выход 20,7%, соотношение V : II = 5 : 1,5. Пиролиз V (см. ссылку выше) приводит к антрацену и метилвинилкетону (VI), выход 59%. Через р-р 26 *г* IV в эфире пропускают 2 часа NH_3, через 1 час разбавляют эфиром, фильтруют, упаривают, получают эфир к-ты (VII R = $COCH_2COOC_2H_5$), выход 70%, из маточного р-ра выделяют амид (VIII R = $CONH_2$),



т. пл. 239—241°. При пиролизе **VII** при 200° образуется антрацен, VI (идентифицирован по 2,4-динитрофенилгидразону) и немного в-ва с т. кип. ~120°, по-видимому, $CH_2{=}CHCOCH_2COOC_2H_5$. К р-ру 13 *г* I в 200 *мл* абс. эфира добавляют 6-кратный избыток C_6H_5MgBr, кипятят 2,5 часа, получают третичный спирт [IX R = $C(OH)(C_6H_5)_2$], выход 76%, т. пл. 187—188,5° (из сп.). IX дегидратируют нагреванием с $KHSO_4$ и небольшим кол-вом фенил-β-нафтиламина при 290—300°/5,5—6 *мм*, получают углеводород (X HR = $C(C_6H_5)_2{=}$), выход 73,4%, т. пл. 178—180°. Л. Яновская

28742. Исследования в дибензобицикло-[2,2,2]-октадиеновой системе. Вон, Йосиминэ (Studies in the dibenzobicyclo [2.2.2] octadiene system. Vaughan Wyman R., Yoshimine Masao), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 5, 528—532 (англ.)

Получен ряд продуктов окисления дибензобицикло-[2,2,2]-октадиена в положении 2 и 2,3 и описаны аномальные р-ции при перегруппировке их в производные 9,10-метано-9,10-дигидроантрацена. Отмечено необычно мягкое щел. расщепление 2,3-дикетопроизводного с образованием 9,10-дигидроантрацена. Смесь 0,0242 моля дибензобицикло-[2,2,2]-октадиенона-2 (I) (см. РЖХим, 1953, 8459), 0,0363 моля SeO_2 и 10 *мл* спирта нагревают 2 часа при 145—150° и получают дибензбицикло-[2,2,2]-октадиендион-2,3 (II), выход 33%, т. пл. 199,0—201,5° (из бзл.); хиноксалиновое производное, т. пл. 291,5—292,0°. 0,0256 моля II восстанавливают 0,0256 моля $LiAlH_4$ и 500 *мл* безводн. эфира (18 час.) и получают *цис*-дибензобицикло-[2,2,2]-октадиендиол-2,3 (III), выход 81%, т. пл. 200,5—201,5°. Р-р III в смеси диоксана и пиридина при действии $COCl_2$ превращают в эфир, т. пл. 253,0—253,5°. Попытка провести пинаколиновую перегруппировку III не дала ожидаемых результатов. Получен продукт $C_{32}H_{28}O_2$ (IV), выход 50%, т. пл. 259,5—260,5°. Нагреванием смеси III и I в водно-бензольном р-ре в присутствии следов *n*-толуолсульфокислоты получают кеталь, т. пл. 214,5—215,0 (из петр. эф.). К р-ру 0,00409 моля III в 0,0163 моля пиридина, 35 *мл* диоксапа и 20 *мл* бензола при 10° добавляют по каплям 0,00818 моля $SOCl_2$, размешивают 5 час. при т-ре < 18° и выделяют димер сернистокислого эфира III, выход 18%, т. пл. 234—234,5° (из сп.). Из спирт. р-ра выделяют мономер сернистокислого эфира III, выход 29%, т. пл. 191,2—192,2° (из сп.). Суспензию

0,00109 моля II в 5 *мл* 2,2 н. NaOH нагревают 3 мин. при размешивании до 100°, после чего охлаждают и получают 9,10-дигидроантрацен (V), выход 91,5%, т. пл. 106,5—108,5°. Суспензию 0,0059 моля II в 5,45 *мл* 1,19 н. NaOH нагревают 4 мин. до 400° и получают 9,10-дигидроантрацен-9-глиоксиловую к-ту (VI), выход 89,9%, т. пл. 141—142°. Р-р 0,1 *г* VI в 2,0 *мл* 1,96 н. NaOH нагревают 3 мин. и получают V выход 96%. Р-р 0,000218 моля I в 15 *мл* 1,78 н. спирт. р-ра KOH кипятят 1 час, добавляют 10 *мл* воды, смесь охлаждают и упаривают до 10 *мл*, подкисляют конц. HCl и получают 9,10-дигидроантрацен-9-уксусную к-ту, выход 94%, т. пл. 167—168,5° (из водн. сп.).

Ц. Гельфер

28743. **Новый тип меланина и биогенезис производных перилена.** **Бу'Лок, Олпорт** (A new type of melanin, and the biogenesis of a perylene derivative. Bu'Lock J. D., Allport D. C.), Proc. Chem. Soc., 1957, Sept., 264 (англ.)

Сравнением синтетич. и природного соединений доказано, что главным содержимым эфирного экстракта из *Daldinia concentrica* является 4,5,4′,5′-тетраоксидинафтил (I). Из полимерных продуктов окисления I выделено незначительное кол-во 4,9-диоксиперилен-3,10-хинона (II); последний образуется также при окислении I HNO_3 и при нагревании I в р-ре H_2SO_4 или с хлоранилом в фенэтоле. Наибольшее кол-во II образуется при аэрации водн. суспензии I в присутствии грибковой оксидазы. Предполагается, что полимерно построенный пигмент может образоваться в растении в результате внутри- и межмолекулярных окислительных сочетаний.

И. Леви

28744. **Строение флуорантендисульфоновой-4,12 кислоты.** **Хольбро, Кемпбелл** (The orientation of fluoranthene-4 : 12-disulphonic acid. Holbro Th., Campbell Neil), J. Chem. Soc., 1957, June, 2652—2653 (англ.)

Строение полученной ранее (РЖХим, 1955, 48792) прямым сульфированием флуорантена (I) флуорантендисульфоновой-4,12 к-ты (II) однозначно подтверждено синтезом ее дианилида (III) 2 способами: исходя из хлоргидрата 4,12-диаминофлуорантена (IV) и из Na-соли продукта сульфирования (V). IV получен омылением 4 *г* 4,12-диацетаминофлуорантена 100 *мл* 30%-ной HCl (115°, 2 часа); при диазотировании суспензии неочищ. IV в 12 *мл* воды и 25 *мл* 38%-ной HCl р-ром 2,5 *г* $NaNO_2$ в 5 *мл* воды (—10°) с последующим осаждением 100 *мл* ацетона выделена твердая тетразониевая соль (VI). Суспензию VI в 50 *мл* CH_3COOH и 2 *мл* конц. HCl насыщали SO_2 в присутствии 0,5 *г* Cu_2Cl_2; при добавлении 50 *мл* 10%-ной HCl выделен флуорантендисульфохлорид-4,12 (VII), выход 3,45 *г*. III синтезирован р-цией неочищ. VII и 20 *мл* анилина, т. пл. 271°. Р-ция V с PCl_5 (145°, 4 часа) и последующее нагревание полученного сульфохлорида с анилином привели к продукту, тождественному III, т. пл. 273°. Флуорантендисульфонанилид-4,11 (VIII) синтезирован следующим образом: р-цией 97 *г* флуорантендикарбоновой-4,11 к-ты (IX) и 82,5 *г* $SOCl_2$ в 3200 *г* сухого C_6H_5Cl в присутствии 18 *г* пиридина (145—155°, 30 мин.) с последующим выдуванием избытка $SOCl_2$ воздухом получена суспензия хлорангидрида IX, прибавлением к которой порциями 48 *г* NaN_3 в 132 *мл* воды и 25 *г* $C_6H_5N(C_2H_5)_2$ (0—5°), затем 5 *г* 10%-ной HCl (0—5°, 7 час.; 20—22°, 7 час.) синтезирован азид IX (X); X обезвожен отгонкой 350 *г* толуола при 100—110 *мм* рт. ст. из смеси X и 750 *г* толуола; смесь нагрета (~100°, 0,5 часа; кипячение 0,5 часа), прибавлены 145 *г* абс. спирта (кипячение 3 час.), причем выделен соответствующий дикарбамат (XI), выход 40 *г*, т. пл. 234—235° (из C_6H_5Cl). 100 *г* XI разложены 1500 *г* 73%-ной H_2SO_4 (N_2, 130—135°, 1,75 часа) и прибавлением NH_3 выделен 4,11-диаминофлуорантен (XII), выход 40 *г*, т. пл. 162—163° (из хлф.-петр. эф.). Флуорантендисульфохлорид-4,11 (XIII) синтезирован аналогично VII из 4,6 *г* XII, выход 6 *г*. Нагревание XIII с анилином (1 час) привело к VIII, т. пл. 303—305° (из o-$Cl_2C_6H_4$). При исследовании II методом хроматографии на бумаге найдены примеси — моносульфокислота I и следы неизмененного I.

А. Сергеев

28745. **Новый синтез тетрациклических ароматических углеводородов.** **Муссерон, Кристоль, Салле** (Nouvelle synthèse de carbures aromatiques tétracycliques. Mousseron Max, Christol Henri, Sallé Robert), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 17, 1366—1368 (франц.).

Исследована ретропинаколиновая перегруппировка некоторых трициклич. спиртов. Конденсацией метилвинилкетона с 2-оксиметилентетралоном синтезирован 1,2,3,9,10,11-гексагидрофенантренон-3, выход 75%, т. пл. 103° (из сп.); динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 186° (из бзл.), превращающийся при действии 1,4-дибромбутана в присутствии *трет*-C_4H_9OK (см. РЖХим, 1957, 41044; 1958, 1234) в 4,4-тетраметилен-1,2,3,4,9,10-гексагидрофенантренон-3, выход 80%, т. пл. 130—132° (из бзл.-петр. эф.); ДНФГ, т. пл. 222—223° (из бзл.), восстанавливающийся $LiAlH_4$ в спирт, дегидратация которого $KHSO_4$ сопровождается перегруппировкой в 1,2,5,6,7,8,9,10-октагидро-3,4-бензофенантрен, выход 90%, количественно дегидрируемый над Pd/C в 3,4-бензофенантрен, т. пл. 68°; пикрат (ПК), т. пл. 125—126° (из сп.). Аналогично 1,2,3,4,9,10-гексагидрофенантренон-2, т. кип. 160°/1 *мм*, т. пл. 67° (из петр. эф.) (синтезированный с 60%-ным выходом конденсацией тетралона-2 и метилвинилкетона по Михаэлю) превращен в 1,1-тетраметилен-1,2,3,4,9,10-гексагидрофенантренон-2, выход 80%, т. пл. 98° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 189° (из бзл.-сп.), и хризен, выход 80%, т. пл. 248—250° (из бзл.), а 3-кето-1,2,3,10-тетрагидрофлуорен — в бензо-3,4-флуорен, т. пл. 124—125° (из сп.); ПК, т. пл. 130° (из сп.).

Д. Витковский

28746. **Фотодегидрирование и фотоокисление некоторых термохромных производных этилена и родственных соединений.** **Абдель Фаттах Али Измаил, Заки Мохаммед эль-Шафей** (Photodehydrogenation and photooxidation of some thermochromic ethylenes and related compounds. Abdel Fattah Aly Ismail, Zaki Mohammed El Shafel), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3393—3396 (англ.)

9,9′-Флуоренилиденантрон (I), новый представитель термохромных этиленовых соединений, полученный из 9,9-дихлорфлуорена (II) и антрона (III) и способный давать явления термохромии и пьезохромии, подвергнут фотоокислению (ФО) в присутствии O_2. Происходящее при этом расщепление I на антрахинон и флуоренон указывает на существование дирадикала, а ускорение поглощения O_2 — на цепное появление катализатора и образование перекиси, что подтверждается специфич. обратимым изменением окраски на ранней стадии р-ции. ФО I в присутствии CO_2 не идет. ФО 10,9′-тиаксантилиденантрона (IV) и 9′,10′-дигидро-10′-окси-10′-фенил-10,9′-антрилидентиаксантена (V) как в O_2, так и в CO_2, проходит с образованием соответственно 16-оксо-7-тиадибензо-[a,o]-перилена, т. пл. 245° (из бзл.), и 16-окси-16-фенил-7-тиадибензо-[a,o]-перилена, т. пл. 275° (из бзл.-петр. эф.). Присутствие в IV CO-группы подтверждено образованием V, т. пл. 280—281° (из толуола-петр. эф.), и 9′,10′-дигидро-10,9′-антрилидентиаксантена, т. пл. 306—308° (из толуола), в результате р-ции IV соответственно с C_6H_5MgBr и $LiAlH_4$ и последующего гидролиза. Из 6 *г* II и 5,4 *г* III

при 140—160° получают I, выход 4 *г*, коричневато-зеленые кристаллы, т. пл. 283—284° (из ксилола-бутанола).

К. Хайкина

28747. Сернокислые эфиры полициклических гидрохинонов. Брэдли, Ли (Sulphuric esters of polycyclic quinols. Bradley William, Lee John Gerald), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3549—3554 (англ.)

Восстановлением соответствующих хинонов железом в пиридине (I) в присутствии $ClSO_3H$ получены антрагидрохинон (II), 6,12-диоксиантантрен (III) и 3,8-диокси-1,2,6,7-дибензопирен (IV) в виде солей дисернокислых эфиров (ДСЭ) и изучены их свойства. При восстановлении Na солей таких ДСЭ над скелетным Ni в спирте образуются соответствующие ароматич. углеводороды. Аналогично ведет себя 9-толуол-*n*-сульфонилоксиантрацен (V), полученный из антрона (VI) и *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ (VII) в I и восстанавливающийся в антрацен. Под действием нуклеофильных агентов, напр., $C_6H_5NH_2$ (VIII), KCN, C_2H_5OK и C_6H_5COOK, замещения OSO_3-группы не происходит. Лишь при нагревании суспензии Na-соли ДСЭ II и H_3BO_3 в VIII получают 9,10-дианилиноантрацен. Все соли ДСЭ стойки к действию горячих едких щелочей, но легко гидролизуются водными к-тами. Однако NaOH быстро разлагает 10-ацетокси-9-антрилсульфат триэтиламмония. В отсутствие влаги и воздуха соли ДСЭ термически устойчивы; они стойки к действию щел. окислителей, а кислые окислители (IX) превращают их в исходные хиноны значительно быстрее, чем гидролиз в отсутствие IX. При действии на эти соли хлорной или бромной воды, H_2O_2 в кислой среде или $K_2S_2O_8$ конечные продукты содержат немного в-в фенольного характера: в случае ДСЭ II — 2-оксиантрахинон и очень мало 1-оксиантрахинона, в случае ДСЭ III — в-во, отличающееся от 3,9-диоксиантантрона и не являющееся *o*-оксикарбонильным соединением. K-соль ДСЭ II не реагирует с Br_2 или $FeCl_3$ в C_6H_6. В целях исследования механизма гидролиза ДСЭ изучена кинетика гидролиза $C_6H_5OSO_3K$, *n*-$HOC_6H_4OSO_3K$ и *n*-$C_6H_4(OSO_3K)_2$ HCl (к-той) в водн. и водно-ацетоновых р-рах. При т-ре ниже 20° смешивают 50 *г* I и 10 *г* $ClSO_3H$, нагревают до 60°, прибавляют 6 *г* антрахинона (X) и 4 *г* Fe, перемешивают 3 часа при 60—70°, затем выливают в 300 *мл* воды, содержащей 15 *г* Na_2CO_3 и после отгонки I с паром высаливают Na-соль ДСЭ II в виде тетрагидрата, выход 11 *г*; разлагается при 90° с образованием X, нафтадиантрона, 10,10′-диантронила и диантронола. K-соль ДСЭ II, полученная через Ba-соль, выделяется в виде дигидрата; разложение ее в вакууме при 230—240° дает X и SO_2. Аналогично из 18 *г* антантрона, 20 *г* $ClSO_3H$, 100 *г* I и 4 *г* Fe получают Na-соль ДСЭ III (тетрагидрат), выход 70%, а из 18 *г* дибензопиренхинона, 108 *г* I, 22 *г* $ClSO_3H$ и 8 *г* Fe Na-соль ДСЭ IV; в отсутствие воздуха обе соли разлагаются лишь выше 150° с выделением SO_2. Из 1 *г* VI и 1,5 *г* VII в 2,5 *мл* I получают V, т. пл. 167—168° (из сп.).

К. Хайкина

28748. Каталитический гидрогенолиз соединений фурана. Шуйкин Н. И., Бельский И. Ф. (L'hydrogénolyse catalytique dans la série des composés furanniques. Chouikin N. I., Belski I. F.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11—12, 1556—1560 (франц.)

См. РЖХим, 1957, 60562.

28749. Синтез 5-карбоксиметилтетрагидрофуранкарбоновой-2 кислоты и ее полиамидов. Хаяси, Такамуку, Хатихама (Hayashi Izumi, Takamuku Setsuo, Hachihama Yoshikazu), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 3, 355—356 (японск.)

Из 5-хлорметилфуранкарбоновой-2 к-ты (I) получены 5-карбоксиметилфуранкарбоновая-2 к-та (II) и 5-карбоксиметилтетрагидрофуранкарбоновая-2 к-та (III). При р-ции II и III с гексаметилендиамином (IV) и декаметилендиамином (V) образуются полиамиды (ПА), которые размягчаются ~100°, не растворимы в эфире и спирте. Рассмотрено влияние тетрагидрофуранового цикла на свойства полиамидов. К р-ру 50 *г* KCN в 100 *мл* воды за 30 мин. добавляют р-р 95 *г* I в 200 *мл* спирта и кипятят 1,5 часа. Разгонкой выделяют этиловый эфир 5-цианметилфуранкарбоновой-2 к-ты (VI), выход 49%. Из 36 *г* VI после гидролиза с NaOH получают I, выход 78% (ср. Haworth, Jones, J. Chem. Soc., 1944, 667). 17 *г* I гидрируют в 100 *мл* воды над 2,5 *г* скелетного Ni (W = 5) 2 часа при 60—130°, разбавляют 500 *мл* воды, хроматографируют на ионообменной смоле (дайон-SK), вымывают эфиром, получают II, выход 88%, т. пл. 86—87° (из эф.). Указаны в-ва, образующие ПА, т-ра размягчения в °C, растворитель в *м*-крезоле при 20° в *г*/100 *мл*: II, IV, 85—115, 0,08; II, V, 101—111, 0,11; III, IV, 70—78, 0,19; III, V, 75—85, 0,31; 1 ч. ПА III и IV и 4 ч. ПА адипиновой к-ты и IV, 235—238, 0,39.

Н. Швецов

28750. Получение некоторых нафтофуранов. Эммотт, Ливингстон (Preparation of some naphthofurans. Emmott P., Livingstone R.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3144—3148 (англ.)

Из оксинафтойных к-т и оксинафтальдегидов (Iа—м) получены нафто-(2′,1′-2,3)-(II), нафто-(2′,3′-2,3)-(III) и 4-метоксинафто-(1′,2′-2,3)-фураны (IV) и их 5-карбоновые к-ты, а из нафто-(1′,2′-5,6)-пирона-2 (V) — нафто-(1′,2′-2,3)-фуранкарбоновая-5 к-та (VI). Кипятят 4 часа р-р 6,3 *г* Iа в 70 *мл* эфира с 1,3 *г* $LiAlH_4$, получают Iб, выход 1,6 *г*, т. пл. 191°. К р-ру 2,1 *г* Iб и 4 *г* *n*-бензохинона в 60 *мл* C_6H_6 прибавляют р-р 1,4 *г* (*трет*-$C_4H_9O)_3Al$ в 30 *мл* C_6H_6, кипятят 1,5 часа и получают Iв, выход 0,3 *г*, т. пл. 98°. Кипятят 3 часа р-р 0,4 *мл* $BrCH_2COOC_2H_5$ (VII), 0,8 *г*

Неуказанные R везде H; а R′ = COOH, R″ = OH; б R′ = OH, R″ = CH_2OH; в R′ = OH, R″ = COH; г R′ = COH, R″ = OH; д R′ = $OCH_2COOC_2H_5$, R″ = COH; е R′ = OCH_2COOH, R″ = COH; ж R = COH, R′ = OH; з R = COH, R′ = $OCH_2COOC_2H_5$; и R = COH, R′ = OCH_2COOH; к R = OH, R″ = COH, R‴ = OCH_3; л R = $OCH_2COOC_2O_5$, R″ = COH, R‴ = OCH_3; м R = OCH_2COOH, R″ = COH, R‴ = OCH_3

K_2CO_3 и 0,4 *г* Iг в 100 *мл* ацетона и получают Iд, выход 0,5 *г*, т. пл. 91—92° (из сп.). Кипятят Iд 30 мин. с 20 *мл* 5%-ного р-ра NaOH, выливают в разб. HCl и получают Iе, выход 0,4 *г*, т. пл. 173—174°. Аналогично из 2 *г* Iж получают Iз, выход 2,5 *г*, т. пл. 92°, а из 2 *г* Iз получают Iи, выход 1,5 *г*, т. пл. 176—177° (из бзн.); из 3 *г* Iк образуется Iл, выход 4 *г*, т. пл. 89—90° и из 1 *г* Iл получают Iм, выход 0,7 *г*, т. пл. 179—180°. Кипятят 2 часа 0,4 *г* Iе, 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 1 *г* CH_3COONa, выливают в воду и получают III, выход 0,1 *г*, т. пл. 120° (из сп.); пикрат, т. пл. 134° (из CH_3OH). Побочно выделяют 5-карбокси-III, выход 0,1 *г*, т. пл. 285° (из сп.). Аналогично из 1 *г* III получают II, выход 0,6 *г*, т. пл. 60—61° (из бзн.) и 5-карбокси-II (VIII); из 0,6 *г* Iм получают IV, выход 0,3 *г*, т. кип. 135°, $n^{20}D$ 1,5749; пикрат, т. пл. 183—184° (из CH_3OH) и 5-карбокси-IV (IX), выход 0,08 *г*, т. пл. 278°. Кипятят 5 час. 2,5 *г* Iз с 30 *мл* воды и 30 *г* KOH и подкислением выделяют VIII, выход 2 *г*, т. пл. 192° (из бзл.). К р-ру 1 *г* Iм в 10 *мл* спирта прибавляют р-р 0,2 *г* Na в 5 *мл* спирта, кипятят 5 мин., получают IX, выход 0,3 *г*. Кипятят 2 *г* V с 80 *мл* CS_2, охлаждают, к фильтрату прибавляют р-р 1 *мл* Br_2 в 10 *мл* CS_2 и отделяют 3,4-дибром-3,4-дигидронафто-(2′,1′-5,6)-пирон-2 (X), выход 1,5 *г*, т. пл. 113° (из петр. эф.). К р-ру 10 *г* V в 100 *мл* $CHCl_3$ прибавляют р-р 5 *мл* Br_2 в 20 *мл* $CHCl_3$ и получают 4′-бромпроизводное-V (XI), выход 10,7 *г*, т. пл.

170—171° (из сп.). К р-ру 0,5 *г* **X** в 10 *мл* спирта прибавляют р-р 1 *г* KOH в воде и 10 *мл* спирта, смесь кипятят 30 мин. и выделяют **VI**, выход 0,2 *г*, т. пл. 250° (разл.). Кипятят 1 час 5 *г* **XI** с 100 *мл* 5%-ного р-ра NaOH и выделяют *транс*-β-(4-бром-1-оксинафтил-2)-акриловую к-ту, выход 1 *г*, т. пл. 290—291°. Кипятят 6 час 1,9 *г* **XI** с р-ром 6,5 *г* $KMnO_4$ в 70 *мл* ацетона и отделяют 4-бром-1-оксинафтойную-2 к-ту (**XII**), выход 0,5 *г*, т. пл. 237—238° (из толуола). Нагревают несколько минут 0,4 *г* **XII** выше 238° и выделяют 4-бромнафтол-I, выход 0,2 *г*, т. пл. 121° (из сп.-воды).

Р. Журин

28751. О редуктонах. **Сообщение 9. О расширении цикла 4-арил-2-окситетронимидов действием ароматических и гетероциклически-ароматических альдегидов.** Дан, Лёве, Хаут (Über eine Ringerweiterung von 4-Aryl-2-hydroxytetronimiden mit aromatischen und heterocyclisch-aromatischen Aldehyden. 9. Mitteilung: über Reduktone. Dahn H., Loewe Lotte, Hauth H.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 5, 1521—1530 (нем.)

4-арил-2-окситетронимиды (**Iа — в**, где **а** арил-C_6H_5, **б** *м*-$NO_2C_6H_4$, **в** 2-тиенил) при действии ароматич. или гетероциклич. альдегидов, Ar′CHO, в слабо-щел. среде при ~20° превращаются в шестичленные 5,6-диарил-3,4,5-триокси-5,6-дигидропиронимиды (**IIа — м**), причем Ar′ занимает положение 6 в новом цикле, что показано на примере **IIв**, окисленного NaOJ в 2-фенил-3-(*п*-хлорфенил)-глицериновую к-ту (**III**); строение **III** подтверждено встречным синтезом из метилового эфира α-(хлорфенилуксусной) к-ты (**IV**) и *п*-ClC_6H_4-CHO, конденсированных в метиловый эфир (**V**) α-фенил-β-(*п*-хлорфенил)-глицидной к-ты (**VI**), превращенной нагреванием с H_2SO_4 в метиловый эфир **III** (**IIIа**). Не все тетронимиды реагируют как описано выше. Напр., 4-(*о*-хлорфенил)-2-окситетронимид не изменяется в сходных условиях; 4-(α-фурил)-4-окситетронимид — разлагается; из альдегидов не реагируют окси- или аминозамещ. и пространственно затрудненные бензальдегиды, α-нафтальдегид и алифатич. альдегиды. По-видимому, **IIа — м** образуются в результате расширения циклов **Iа — в** без их распада на исходные компоненты (см. РЖХим, 1956, 815); это подтверждается тем, что радиоактивность 4-фенил-2-окситетронимида-[1-C^{14}] (**VII**), синтезированного из $KC^{14}N$, полностью сохраняется при переходе в 5,6-дифенил-3,4,5-триокси-5,6-дигидро - 2 - пиронимид-[2-C^{14}] (**VIII**). К 46 ммолям KCN в 25 *мл* 1 н. р-ра поташа приливают в атмосфере N_2 одновременно 6 *г* дигидрата бисульфитного производного глиоксаля (**IX**) и 1,86 *г* тиофен-2-альдегида в 15 *мл* диоксана, через 30 мин. охлаждают до 0° и отделяют **Iв**, выход 67%, т. пл. 140—142° (из 50%-ного сп.), вторичная т. пл. 172°, который при нагревании или при действии к-т превращается в форму, т. пл. 173—175° (разл.; из CH_3OH-HCl). 2,6 ммоля **Iа**, 0,45 ммоля KCN, 10 *мл* 1 н. р-ра $NaHCO_3$, 4,7 ммоля Ar′CHO и 5 *мл* диоксана размешивают 18 час. при 20° в атмосфере N_2 и отделяют [указаны выход в % и т. пл. в °С (разл.; из CH_3OH)]: **IIа**, 67, 198; **IIб**, 56, 210; **IIв**, 48, 215; **IIг**, 17, 196. 5,2 ммоля **Iа, в**, 9,4 ммоля Ar′CHO, 0,9 ммоля KCN, 40 *мл* CH_3OH и 20 *мл* 1 н. р-ра $NaHCO_3$ размешивают (20°, 20 час.) в N_2 и отделяют **IIд**, 40, 199; **IIе**, 27, 210; **IIж**, 28, 213; или **IIм**, 15, 184. 5,2 ммоля **Iа**, 9,4 ммоля Ar′CHO, 20 *мл* CH_3OH, 0,9 ммоля KCN, 20 *мл* 1 н. р-ра соды и 20 *мг* **IX** размешивают (4 часа, 20°) в N_2, нейтрализуют CH_3COOH и получают **IIз**, 44, 198—200. Аналогично из **Iб, в** получают **IIи**, 71, 197—199; **IIк**, 86, 198—200, или **IIл**, 18, 168—170. 1 *г* **IIв**, 40 *мл* 0,5 н. р-ра J_2 и 15 *мл* CH_3OH нагревают 3 часа при 25°, приливают 35 *мл* 2 н. р-ра NaOH и через 24 часа выделяют **III**, выход 83%, т. пл. 191° (разл.; из CH_3OH-бзл.-петр. эф.); Na-соль, т. пл. >300°; **IIIа**, т. пл. 170—171° (из бзл.-петр. эф.). К р-ру 0,53 *г* Na в 25 *мл* CH_3OH приливают по каплям смесь 27 ммолей **IV** и 26 ммолей *п*-ClC_6H_4CHO и 5 *мл* CH_3OH, размешивают 1 час при 20°, кипятят 4 часа, отгоняют р-ритель, остаток встряхивают с водой и эфиром и получают **V**, выход 49%, т. пл. 105° (из петр. эф.), гидролизуемый метанольным р-ром KOH при 20° в **VI**, выход 97%, т. пл. 126° (из эф.-петр. эф.). 1,1 ммоля **VI**, 15 *мл* 2 н. H_2SO_4 и 15 *мл* ацетона нагревают 20 час. при 100°, отгоняют ацетон, продукт извлекают смесью эфир-C_6H_6 (10 : 1), метилируют CH_2N_2, хроматографируют на Al_2O_3 и получают **IIIа**, выход 58%. 6 *мг* $KC^{14}N$, 0,644 *г* KCN размешивают в атмосфере N_2 в 30 *мл* 2 н. р-ра соды, добавляют 2,72 *г* **IX** и 10 ммолей C_6H_5CHO в 5 *мл* диоксана, через 30 мин. приливают 3,5 *мл* CH_3COOH до pH 6, размешивают 3 часа и отделяют **VII**, выход 65%, т. пл. 173—175° (разл.; из CH_3OH). Из 2,5 ммоля KCN, 8 *мл* 1 н. р-ра $NaHCO_3$, 2,6 ммоля **VII** и 6,7 ммоля C_6H_5CHO в 14 *мл* CH_3OH (44 часа, 20°) в атмосфере N_2 (см. выше) получают **VIII**, выход 46%, т. пл. 199° (разл.; из CH_3OH). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 26654.

IIа Ar = Ar′ = C_6H_5; **б** Ar = C_6H_5, Ar′ = *о*-ClC_6H_4; **в** Ar = C_6H_5, Ar′ = *п*-ClC_6H_4; **г** Ar = C_6H_5, Ar′ = *п*-$CH_3C_6H_4$; **д** Ar = C_6H_5, Ar′ = 3,4-$Cl_2C_6H_3$; **е** Ar = C_6H_5, Ar′ = α-фурил; **ж** Ar = C_6H_5, Ar′ = α-тиенил; **з** Ar = C_6H_5, Ar′ = *м*-ClC_6H_4; **и** Ar = *м*-$NO_2C_6H_4$, Ar′ = C_6H_5; **к** Ar = Ar′ = *м*-$NO_2C_6H_4$; **л** Ar = α-тиенил, Ar′ = C_6H_5; **м** Ar = Ar′ = α-тиенил

Л. Щукина

28752. **Диастереомерные тетрагидропираниловые эфиры гидрохинона.** Стерн, Инглиш, Кассиди (Diastereomeric tetrahydropyranyl ethers of hydroquinone. Stern Robert, English James, Jr, Cassidy Harold G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 21, 5797—5800 (англ.)

Показано, что *бис*-2-тетрагидропираниловый эфир (**I**) гидрохинона (**II**) вопреки ранее высказанному мнению (Parham W. E., Anderson E. L., J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 4187) является смесью двух стереомеров: α-(**Iа**), т. пл. 133,3—133,8°, и β-(**Iб**), т. пл. 75,6—77,1°, для которых на основании сравнения т-р плавления принята *мезо-* и *рац*-конфигурация, соответственно. **I** дают Li-производные, реагирующие с CO_2 и не реагирующие с окисью этилена (**IV**). Последнее может быть объяснено малой растворимостью **III**, но не пространственными затруднениями, так как Li-производное (**V**) 2-тетрагидропиранилового эфира фенола (**VI**) легко взаимодействует с **IV** и после кислотного гидролиза продукта р-ции превращается в β-(*о*-оксифенил)-этиловый спирт (**VII**). К 4 молям 2,3-дигидропирана (**VIII**), содержащего 8 капель конц. HCl, медленно добавляют при охлаждении 1 моль **II**, перемешивают ~12 час., добавляют 800 *мл* $CHCl_3$, промывают 10%-ным р-ром KOH, отгоняют $CHCl_3$ и **VIII** и получают **I**, выход 287 *г*, т. пл. 78—122°. Из 144 *г* **I** при помощи *н*-C_6H_{14} выделяют 46 *г* **Iа** и 5,4 *г* **Iб**. Карбоксилирование 0,0075 моля **Iа** приводит к 2,5-диоксибензойной к-те, выход 65%. 2,42 *г* *бис*-метоксиметилового эфира **VIII** и 2,42 *г* амберлита IR-112 в 30 *мл* абс. CH_3OH кипятят 3 часа и выделяют 1,5 *г* в-ва, из которого после перегонки выделяют 0,53 *г* β-оксиэтилгидрохинона, т. пл. 76,4—77,6° (из хлф.). **VI** (т. кип. 135°/22 *мм*, $n^{20}D$ 1,5223) превращен в **V** с последующим оксиэтилированием по обычной методике в *о*-(2-пиранилокси)-фенилэтиловый спирт (**IX**), выход 89%. 36 *г* **IX** в 500 *мл* CH_3OH, 10 *мл* конц. HCl и 40 *мл* воды кипятят 1,5 часа, нейтрализуют, р-ритель испаряют в вакууме и перегонкой выделяют **VII**, выход 17,5 *г*, т. кип. 110°/0,55 *мм*, $n^{18}D$ 1,5593; *п*-нитробензоат, т. пл. 167,8—169° (из ацетона).

И. Леви

13*

28753. Реакции эфиров с хлорангидридами кислот в присутствии хлористого алюминия. I. Синтезы 4-оксикумаринов. Мацуи, Ота (Matsui Kiyotada, Ota Minoru), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 4, 517—520 (японск.)

Монофениловый-, моно-*о*-, моно-*м*- и моно-*п*-крезиловый эфиры малоновой к-ты (I, II, III и IV) при обработке PCl_5 превращаются в хлорангидриды моноэфиров. Последние при действии избытка $AlCl_3$ в результате р-ции Фриделя — Крафтса дают 4-оксикумарины. К 11 *г* $CH_2(COOH)_2$ в 50 *г* эфира добавляют при охлаждении 14 *г* $SOCl_2$ и кипятят 6 час. После упаривания в вакууме к остатку добавляют 20 *г* эфира и 9 *г* фенола и кипятят 3 часа. Реакционную массу экстрагируют водн. $NaHCO_3$ и после подкисления получают I, выход 58%, т. пл. 71—73° (из бзл.). Аналогично получают II, выход 70%, т. пл. 58—59°, III, выход 66%, т. пл. 52—54°, и IV, выход 65%, т. пл. 73—75°. К р-ру 1,5 *г* I в 25 *мл* $C_6H_5NO_2$ добавляют 2 *г* PCl_5 и нагревают 2 часа при 50—55°, затем охлаждают, добавляют 3,6 *г* $AlCl_3$ и перемешивают 6 час. при 60—65°, получают 4-оксикумарин, выход 67%, т. пл. 209—210° (из разб. сп.). Такой же выход получают при использовании $POCl_3$ вместо PCl_5. Из II аналогично получают 4-окси-8-метилкумарин (V), выход 79%, т. пл. 231—232° (из разб. сп.). Из IV получают 4-окси-6-метилкумарин (VI), выход 79%, т. пл. 244—245° (из сп.). III в аналогичных условиях дает смесь 4-окси-5-метилкумарина (VII), т. пл. 233—234° (из 90%-ного сп.), и 4-окси-7-метилкумарина (VIII), т. пл. 216—218° (из 96%-ного сп.). Строение V, VI и VIII доказано гидролизом разб. H_2SO_4 до соответственно 2-окси-3-метил-, 2-окси-5-метил- и 2-окси-4-метилацетофенона. При сплавлении VIII с NaOH получают 4-метилсалициловую, а из VII — 6-метилсалициловую к-ту. Н. Швецов

28754. Синтезы в ряду бензопиронов. Часть LXII. Изомеризация производных 2,6-диметил-5,7,8-триоксихромона. Мукерджи, Раджагопалан, Сешадри (Synthetic experiments in the benzopyrone series. Part LXII — Isomerization of 2:6-dimethyl-5:7:8-trihydroxy chromone derivatives. Mukerjee S. K., Rajagopalan T. R., Seshadri T. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 2, B58—B60 (англ.)

Показано, что 2,8-диметил-5-окси-6,7-диметокси-(I) и 2,6-диметил-5,8-диокси-7-метокси-(II)-хромоны относятся различно к нагреванию со смесью HJ и $(CH_3CO)_2O$: I при этом только деметилируется в 2,8-диметил-5,6,7-триоксихромон (III), а II — деметилируется и изомеризуется в III. I и II синтезированы метилированием III или 2,6-диметил-5,7,8-триоксихромона (IV), полученных окислением 2,8-диметил-6-формил-(V) 2,6-диметил-(VI)-5,7-диоксихромонов H_2O_2 или $Na_2S_2O_8$ в пиридине, содержащем $(CH_3)_4NOH$ (VII). Окислением 2,6-диметил-5-окси-7-метоксихромона $Na_2S_2O_8$ аналогично VI, или 2-метил-5-окси-7-метоксихромона $K_2S_2O_8$ в тех же условиях, получены соответственно 2,6-диметил-(т. пл. 206—208°) и 2-метил-[т. пл. 210—211° (из этилацетата)]-7-метокси-5,8-диоксихромоны. Попытки получения VI С-метилированием 2-метил-5,7,8-триоксихромона CH_3J и CH_3ONa или окислением келлина CrO_3 не имели успеха. К р-ру 1 *г* V в 15 *мл* пиридина и 25 *мл* 10%-ного р-ра VII приливают по каплям в атмосфере N_2 (30 мин., 15—20°) 4 *мл* 6%-ной H_2O_2, размешивают 1 час, нагревают до 50°, выливают в разб. HCl и отделяют III, выход 0,7 *г* т. пл. 260—261° (CH_3OH). 0,7 *г* III в 0,1 *л* ацетона, 2 *мл* CH_3J и 4 *г* K_2CO_3 кипятят 1,5 часа, отгоняют р-ритель и получают I, т. пл. 123—124° (из CH_3OH), производное с пипероналем, т. пл. 187—188°. К 2,8 *г* VI в 25 *мл* пиридина и 40 *мл* 10%-ного р-ра VII приливают (3 часа, 15—20°) насыщ. р-р $Na_2S_2O_8$, через 24 часа смесь подкисляют, извлекают эфиром, добавляют 20 *мл* конц. HCl и 2 *г* $Na_2S_2O_3$, нагревают 30 мин. при 100° и извлекают эфиром IV, выход 0,3 *г*, т. пл. 255—257°. Кипятят IV с избытком $(CH_3)_2SO_4$ и K_2CO_3 в ацетоне и выделяют II, 0,2 *г* которого кипятят 1,5 часа с 1 *мл* HJ и 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$, отгоняют смесь к-т, остаток смешивают со льдом и $NaHSO_3$ и выделяют III, выход 0,1 *г*. Часть LXI см. РЖХим, 1957, 63517. Д. Витковский

28755. Синтезы в ряду бензопиронов. Часть LXIII. Синтезы α-метилфураноизофлавонов. Сарин, Сехгал, Сешадри (Synthetic experiments in the benzopyrone series. Part LXIII — Synthesis of α-methylfurano isoflavones. Sarin P. S., Sehgal J. M., Seshadri T. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 2, B61—B64 (англ.)

Синтезированы 2′-метокси-α,2-диметил-(I),4′-метокси-α,2-диметил-(II) и α,2-диметил-(III)-7,8-дигидрофураноизофлавоны, являющиеся ядами для рыб более сильными, чем соответствующие фурановые производные. Для получения I и II 2′-метокси(IV) и 4′-метокси-(V)-2-метил-7-оксиизофлавоны этерифицированы бромистым аллилом (VI) и K_2CO_3 в соответствующие аллиловые эфиры (VII) и (VIII), изомеризованные по Клайзену в 2′-метокси-(IX) и 4′-метокси-(X)-2-метил-7-окси-8-аллилизофлавоны, превращенные нагреванием с HBr в 2′-метокси-(XI) и 4′метокси-(XII)-2-метил-7-окси-8-(β-бромпропил)-изофлавоны, из которых действием K_2CO_3 в ацетоне получены I и II. III, т. пл. 148—150° [из этилацетата (XIII)-петр. эф.] синтезирован аналогично из 7-окси-8-аллил-2-метилизофлавона через 2-метил-7-окси-8-(β-бромпропил)-изофлавон, т. пл. 218—219°. II и III дегидрированы N-бромсукцинимидом (XIV) в 4′-метокси-α,2-диметил-(XV) и α,2-диметил-(XVI)-7,8-фураноизофлавоны. 5,6 *г* IV или V в 150 *мл* ацетона, 2,6 *мл* VI и 12 *г* K_2CO_3 кипятят 8 час., отгоняют ацетон, остаток встряхивают с 0,2 *л* воды, оставляют в холодильнике и отделяют (здесь и далее указано в-во, выход в *г* и т. пл. в °С) VII, 4,5, 97—98 (из сп.), или VIII, —, 126—127 (из сп.). 4,5 *г* VII или VIII нагревают 2 часа при 200° и получают IX, 4, 235—236 (из сп.), или X, —, 274—275 (из XIII-петр. эф.). 3,8 *г* IX или X в 50 *мл* CH_3COOH и 4 *мл* 48%-ной HBr нагревают 8 час. при 100°, смесь выливают на лед и отделяют XI, 3, 91—92 (из сп.), или XII, —, 215—216° (разл.; из XIII). 2,5 *г* XII или XIII в 0,2 *л* ацетона и 6 *г* K_2CO_3 кипятят 6 час. и выделяют (см. VII) I, 1,0, 160—161 (из XIII), или II, —, 206—207 (из XIII). 0,8 *г* II или III, 40 *мл* CCl_4, 0,1 *г* перекиси бензоила и 0,28 *г* XIV кипятят 45 мин., фильтруют при 20°, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в 5 *мл* C_5H_5N, нагревают 1 час при 100°, разбавляют водой, подкисляют 2 н. HCl и извлекают $CHCl_3$ XV, 0,5, 185—187 (из сп.), или XVI, —, 168—169 (из XIII-петр. эф.). Д. Витковский

28756. Синтезы в ряду бензопиронов. Часть LXIV. Синтезы некоторых диаллильных производных 2-метил-5,7-диоксиизофлавона. Сарин, Сехгал, Сешадри (Synthetic experiments in the benzopyrone series: part LXIV.— Synthesis of ceratin diallyl derivatives of 2-methyl-5:7-dihydroxy isoflavone. Sarin P. S., Sehgal J., M., Seshadri T. R.), J. Scient. and Industr., Res., 1957, BC 16, № 5, B206-B209 (англ.)

С целью изучения биогенезиса ротеноидов из 5,7-диокси-2-метилизофлавона (I) через 5,7-диаллилоксипроизводное (II), 6,8-диаллил-I (III) и 6,8-ди-(β-бромпропил)-I (IV) синтезирован 5,6,7,8-тетрагидродифурано-α,α′,2-триметилизофлавон (V). Синтез аналогичного озажину и помиферину 5-окси-6-аллил-α,2-диметил-7,8-дигидрофураноизофлавона (VI) осуществлен также из I через 7-аллилоксипроизводное (VII),

8-аллил-I (VIII), 5-окси-α,2-диметил-7,8-дигидрофураноизофлавон (IX) и 5-аллилоксипроизводное (X). Токсичность (T), II, IV, V, VI и метиловых эфиров VIII была определена на рыбах и рассмотрена зависимость T от строения. Ацетоновый р-р 10 *г* I и 10 *мл* C_3H_5Br (XI) кипятят 54 часа с 20 *г* K_2CO_3, отгоняют р-ритель и выделяют II, выход 7,5 *г*, т. пл. 86—87°. Уменьшение времени р-ции приводит лишь к частичной этерификации I. 7 *г* II нагревают 3 часа при 200° и получают III, выход 6,5 *г*, т. пл. 165—166° (из сп.). 6 *г* III в 100 *мл* лед. CH_3COOH и 60 *мл* 48%-ной HBr нагревают 8 час. и получают IV, выход 4,5 *г*, т. пл. 103—105° (из лед. CH_3COOH). Ацетоновый р-р 4 *г* IV и 8 *г* K_2CO_3 кипятят 10 час. и получают **V**, выход 2,6 *г*, т. пл. 209—211°. VII получен из 8 *г* I и 3,9 *мл* **XI** (кипячение 10 час.), выход 6 *г*, т. пл. 143—144°. Аналогично III, 5,5 *г* VII превращены в 4,5 *г* **VIII**, т. пл. 155—156°, а затем в IX, т. пл. 148—149°. **IX** обрабатывают избытком XI (48 час.) и выделяют **X**, т. пл. 152—154°, перегруппировкой которого синтезируют **VI**, т. пл. 145—146°. И. Леви

28757. **Синтезы в ряду бензопиронов. Часть LXV. Синтез α-метилкаранжина и родственных соединений. Чиббер, Гангули, Мукерджи, Сешадри** (Synthetic experiments in the benzopyrone series. Part LXV. Synthesis of α-methyl karanjin and related compounds. Chibber S. S., Ganguli A. K., Mukerjee S. K., Seshadri T. R.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, **A46**, № 1, 19—24 (англ.)

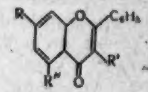
В качестве потенциальных инсектицидов синтезированы α-метилкаранжин [3-метокси-α-метилфурано-(2'3'-7,8)-флавон] (Iа) и его аналоги [**Iб—г**, здесь и далее **а** $R = C_6H_5$, **б** $R = n\text{-}CH_3OC_6H_4$, **в** $R = 2,4\text{-}(CH_3O)_2C_6H_3$, **г** $R = 3,4\text{-}(CH_2O_2C_6H_3)$], а также 3-метокси-α,2-диметилфурано-(2',3'-7,8)-хромон (II). К 2-замещ. 7-окси-8-аллил-3-метоксифлавону (**IIIа—г**) присоединяют HBr, а затем циклизуют с хорошим выходом в дигидрофурановое производное (**IVа—г**). Дегидрированием IV при помощи N-бромсукцинимида (V) синтезированы I. Аналогично синтезирован II. Установлено, что инсектицидное действие **IV** сильнее I и что введение α-CH_3-группы уменьшает токсичность фурановых соединений. Р-р 2 *г* **IIIа** в 250 *мл* диоксана в присутствии следов $FeCl_3$ насыщают HBr (газом), через 24 часа выливают на лед и отделяют 2,9 *г* 3-метокси-7-окси-8-(β-бромпропил)-флавона (**VIа**), т. пл. 219—220° (из хлф.). 2 *г* **VIа** нагревают 1 час в 5 *мл* C_5H_5N, р-р фильтруют через 30 *г* Al_2O_3 и выделяют 0,7 *г* **IVа**, т. пл. 142—143° (из сп.). 0,5 *г* **IVа**, 0,3 *г* **V** и следы $(C_6H_5O)_2O$ в 25 *мл* CCl_4 кипятят 20 мин., фильтрат упаривают досуха, к остатку добавляют 6 *мл* C_5H_5N (20 мин, 100°), выливают в разб. к-ту и отделяют 0,4 *г* **Iа**, т. пл. 121—122° (из разб. сп.). Аналогично, из IIIб [т. пл. 238—239° (из ацетона)], **IIIв** [т. пл. 228—230° (из сп.)] и **IIIг** [т. пл. 271—273° (из сп.)] получены соответственно (т. пл. в °С): **VIб**, 212—213 (из хлф.), **IVб**, 147—148 (из сп.), **Iб**, выход 60%, 159—160 (из сп.); **VIв**, выход 90%, 202—204 (из этилацетата), **IVв**, 144—145, **Iв**, 152—153; **VIг**, 218—219 (из хлф.-CH_3OH), **IVг**, 145—146, **Iг**, 190—191. **II**, т. пл. 151—152° (из сп.), получен из 2-метил-3-метокси-7-окси-8-аллилхромона через бромхромон [т. пл. 210—211° (из этилацетата)] и α,2-диметил-3-метоксидигидрофурано-(2'3'-7,8)-хромон, т. пл. 151—152° (из сп.). Из 2-метил-5,7-диоксихромона (**VII**) через 7-аллил-**VII** [т. пл. 111—112° (из сп.)], 8-аллил-**VII** [т. пл. 190—191° (из разб. сп.)] и 2-метил-5,7-диокси-8-(β-бромпропил)-хромон [т. пл. 199—200° (из этилацетата)] синтезирован α,2-диметил-5-оксидигидрофурано-(2',3'-7,8)-хромон, т. пл. 156—157° (из сп.). И. Леви

28758. **Антоксантины. Часть VI. Синтез третьего рацемата 6-метил-4'-метоксифлаван-3,4-диола. Джоши, Кулкарни** (Anthoxanthins: Part VI.— Synthesis of the third racemate of 6-methyl-4'-methoxyflavan-3:4-diol. Joshi C. G., Kulkarni A. B.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 8, B-355—B-359 (англ.)

Синтезирован третий рацемат (I) 6-метил-4'-метоксифлавандиола-3,4 (II), для чего один из оптич. изомерных 6-метил-4'-метокси-3-бромфлаванонов (**IIIа, б**) восстановлен с почти колич. выходом эфирным р-ром $LiAlH_4$ (15—20°, 30 мин.) в 6-метил-4'-метокси-3-бромфлаванол-4 (**IV**) [т. пл. 200° (из сп.); ацетат (А), т. пл. 184° (из сп.)], превращающийся при кипячении (30 мин.) с метанольным р-ром CH_3ONa в 6-метил-3,4'-диметоксифлаванол-4; А, т. пл. 136—137° (из сп.), а при 20-часовом кипячении в спирте с CH_3COOK и ацетилировании продукта $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N — в диацетат I (V), т. пл. 150° (из сп.), получающийся также при кипячении (30 мин.) **IV** в водн. диоксане с NaOH или при 70-часовом нагревании смеси **IV** с CH_3COOH, $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COOK; при действии щелочей или $LiAlH_4$ **V** превращается в некристаллизующееся масло; бензоилируется C_6H_5COCl в C_5H_5N в дибензоат **I**, т. пл. 195—197° (из сп.). Предпринята попытка получения четвертого рацемата **II**, для чего **IIIб** восстановлен в смеси C_6H_6-эфир в изомерный **IV** флаванол (**VI**), т. пл. 175° (из сп.); А, т. пл. 142°, образующий далее только некристаллизующиеся в-ва; лишь в одном опыте при нагревании (50 час.) спирт. р-ра **VI** с CH_3COOK и ацетилировании продукта получено в-во, т. пл. 165° (из сп.), являющееся, вероятно, ацетатом 6-метил-4'-метоксифлаван-3-ола-4. При нагревании (1,5 часа, 60—70°) **VI** с *изо*-C_3H_7OH и р-ром NaOH вместо ожидаемой 3,4-эпокси получен 6-метил-4'-метокси-3-изопропоксифлаванол-4, т. пл. 120—121° (из петр. эф.); А, т. пл. 135° (из сп.). При обработке **IIIа,б** CH_3COOK, CH_3COONa ил CH_3COOAg образуется 6-метил-4'-метоксифлаванон; при гидрировании **IIIа** в спирте или CH_3COOH над Pt-черную получается 6-метил-4'-метоксифлаванон, т. пл. 110° (из сп.); восстановление **IIIа** $LiAlH_4$ при т-ре > 20° также сопровождается дебромированием, причем образуется 6-метил-4'-метоксифлаванол-4, т. пл. 138° (из сп.). При попытке дегидратации 6-метил-4'-метоксифлаванола-4 действием $ZnCl_2$ в C_6H_6 получен 6-метил-4'-метоксифлавангидроловый эфир, т. пл. 203—204° (из бал.-петр. эф.). Часть V см. РЖХим, 1958, 21438. Л. Щукина

28759. **Хлорацетильные и дихлорацетильные производные флавонола, 7-оксифлавона и хризина. Лукер, Ханнеман** (Chloroacetates and dichloroacetates of flavonol, 7-hydroxyflavone, and chrysin. Looker J. H., Hanneman, Walter W.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 10, 1237—1239 (англ.)

С целью изучения биологич. активности, исходя из 7-окси (**Iа**)-, 3-окси(**Iб**)- и 5,7-диоксифлавона (**Iв**) получены хлор- и дихлорацетильные производные (**Iг—ж**). Смесь 59 *г* дибензоата 2,4-диоксиацетофенона,



Неуказанные R везде H; **а** R = OH; **б** R' = OH; **в** R = R'' = OH; **г** $R = CH_2ClCOO$; **д** $R = CHCl_2COO$; **е** $R' = CH_2ClCOO$; **ж** $R = CHCl_2COO$, R'' = OH.

48 *г* C_6H_5COONa и 175 *г* C_6H_5COOH нагревают 4 часа при 200° и выделяют **Iа**, выход 36%, т. пл. 244—244,5° (из сп.). 3 *г* **Iа** и 12 *мл* $CH_2ClCOCl$ (II) в 75 *мл* ксилола (III) нагревают 2 часа (N_2), отгоняют в вакууме II и III и получают **Iг**, выход 77%, т. пл. 136—137° [из этилацетата-циклогексана (IV)]. К смеси 75 *мл* III и 2 *г*

Iа прибавляют 30 мин. 10 *мл* $CHCl_2COCl$ (V) в 50 *мл* III, р-р 3 часа кипятят и через 24 часа при 20° выделяют Iд, выход 54%, т. пл. 161—162° (из III-IV). 30 мин. нагревают 1 *г* Iб и 0,57 *г* II в 50 *мл* III и получают Iе, выход 0,94 *г*, т. пл. 159,5—160,3° (из III). Смесь 0,5 *г* Iв, 3,6 *г* V и 75 *мл* III кипятят 4—5 мин. (N_2) и выделяют Iж, выход 70%, т. пл. 151—151,5° (из эф.). Получена пиридиновая соль Iг, которая при растворении в воде немедленно гидролизуется, при кипячении в CH_3OH гидролиз проходит через 30 мин., при 20° в CH_3OH через 24 часа. Т. Краснова

28760. **Об изохромане. III. Расщепление ди-(изохроманилового-1) эфира. Реакция Канниццаро в кислой среде.** Рихе, Шмиц (III. Mitteilung über Isochroman. Spaltung von Di-[isochromanyl-(1)]-äther eine Cannizzaro-Reaktion in saurem Medium. Rieche Alfred, Schmitz Ernst), Chem. Ber., 1957, **90**, № 4, 531—534 (нем.)

При р-ции ди-(изохроманилового-1) эфира (I) с конц. HCl или HBr получаются 2-(β-хлорэтил)-(II) или 2-(β-бромэтил)-(III)-бензальдегиды и, в обоих случаях, изохроман (IV) и изохроманон-1 (V), являющиеся, очевидно, продуктами диспропорционирования I, которое становится основной р-цией при нагревании I с 30%-ной H_2SO_4, причем выходы IV и V достигают соответственно 71 и 41%. Предложен ионный механизм этой р-ции. 15 *г* I и 150 *мл* конц. HCl кипятят 5 мин., отгоняют с паром II (т. кип. 120—122°/7 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 193°), выделяемый в виде бисульфитного производного, выход 27%, и IV, выход 21%, т. кип. 79—80,5°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5449, который извлекают эфиром из фильтратов после отделения II; остаток от перегонки с паром извлекают эфиром, отгоняют р-ритель, продукт кипятят с 20 *мл* 2 н. KOH, подкисляют и извлекают эфиром V, выход 12,7%, т. кип. 159—159,5°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5650. Аналогично из 20 *г* I и 0,1 *л* 48%-ного HBr получают III, выход 48,2% т. кип. 129—132°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,5862, IV, выход 24,2%, и V, выход 9,5%. 5 *г* I, 40 *мл* воды и 10 *мл* конц. H_2SO_4 медленно перегоняют 2 часа, восполняя отгоняющуюся воду, и из дистиллата извлекают IV, а из остатка выделяют V. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 60578. Д. Витковский

28761. **Дибенз-[b,f]-оксепины и родственные соединения.** Лаудон, Саммерс (Dibenz[b,f]oxepins and related compounds. Loudon J. D., Summers L. A.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 3809—3813 (англ.)

Дибенз-[b,f]-оксепин (I), 2-нитро-I (II) и ряд их производных синтезированы из 2-хлор-5-нитробензальдегида (III) через 2-арилокси-5-нитробензальдегиды [R = C_6H_5 (IVа), R = $C_6H_4OCH_3$-*о* (IVб), R = $C_6H_4OCH_3$-*п* (IVв), R = 2-хлор-5-нитробензил (IVг)] 2-арилокси-5-нитрофенилпировиноградные к-ты [R = C_6H_5 (Vа), R = $C_6H_4OCH_3$-*о* (Vб)] и 2-арилокси-5-нитрофенилуксусные к-ты [R = C_6H_5 (VIа), R = $C_6H_4OCH_3$-*о* (VIб)]. 40 *г* III, 20 *г* фенола и 10 *г* NaOH кипятят 2 часа в 400 *мл* воды, экстрагируют эфиром и получают IVа, выход 70%, т. пл. 67—80° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично из *о*-метоксифенола получают IVб, выход 55%, т. пл. 111° (из бзл.-петр. эф.), и из *п*-метоксифенола — IVв, т. пл. 98° (из бзл.-петр. эф.), Из неэкстрагируемого эфиром остатка при получении IVа—в выделяют IVг, выход 1—5%, т. пл. 208° (из бзл.); оксим, т. пл. 194° (из бзл.). 0,5 *г* III и 13 *мл* 2%-ного водн. NaOH кипятят 20 мин. и получают IVг, выход 12%. 3 *г* III в 50 *мл* CH_3OH смешивают с 1 *г* $NaBH_4$ в 10 *мл* воды, через 4 часа подкисляют, испаряют CH_3OH и получают 2-хлор-5-нитробензиловый спирт (VII), т. пл. 78° (из петр. эф.). Равные кол-ва VII, III и K_2CO_3 нагревают 15 мин. при 100° и получают IVг, выход 80%. 2 моля $(CH_3CO)_2O$, 1 моль ацетуровой к-ты, 1 моль IVа и 1 моль $KHCO_3$ нагревают до появления желтой окраски, оставляют на 24 часа при 18°, промывают горячей водой, сушат и получают 2-метил-4-(5-нитро-2-фенокси)-бензилиденоксазолон-5 (VIIIа), выход 75%, т. пл. 188° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично из IVб получают 2-метил-4-(2,2'-метоксифенокси-5'-нитробензилиден)-оксазолон-5 (VIIIб), т. пл. 197° (разл.). 2 *г* VIIIа в 5 *мл* спирта и 2 *мл* конц. H_2SO_4 выливают в ледяную воду и получают этиловый эфир α-ацетамидо-β-(5-нитро-2-феноксифенил)-акриловой к-ты, т. пл. 195—196° (из сп.). 10 *г* VIIIа, 35 *мл* конц. HCl, 60 *мл* воды и 100 *мл* CH_3COOH нагревают 5 час. и выделяют Vа, выход 95%, т. пл. 149° (из бзл.); оксим, т. пл. 167° (из бзл.). Аналогично из VIIIб получают Vб, т. пл. 230° (разл.). 6 *г* Vа растворяют в 100 *мл* 10%-ного NaOH, при 0° добавляют 25 *мл* 10%-ной H_2O_2 и через 4 часа выделяют VIа, выход 91%, т. пл. 140° (из бзл.-петр. эф.). Смесь 2 *г* Vа и полифосфорной к-ты (IX) (из 14 *мл* конц. H_3PO_4 и 21 *г* P_2O_5) нагревают несколько минут при 160° и 2 часа при 100°, разбавляют водой и получают 10-карбокси-II (X), выход 75%, т. пл. 224° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично из Vб получают 6-метокси-X, выход 70%, т. пл. 250° (разл.). Р-р X в водн. K_2CO_3 гидрируют над $Pd/SrCO_3$, добавляют немного Na_2SO_3, подкисляют и получают 2-амино-10-карбокси-10,11-дигидро-I (XI), т. пл. 210° (разл.; из водн. сп.), 0,2 *г* XI диазотируют $NaNO_2$ в разб. HCl, нагревают и обрабатывают 2 *мл* 30%-ной гипофосфорной к-ты и через 12 час. получают 10-карбокси-10,11-дигидро-I (XII), т. пл. 186° (из бзл.). VIа циклизуют посредством IX при 100° 2 часа, получают 10,11-дигидро-10-оксо-II (XIII), выход 80%, т. пл. 158° (из бзл.-петр. эф.); оксим, т. пл. 184° (из бзл.). Аналогично из VIб получают 6-метокси-XIII, выход 78%, т. пл. 195° (из бзл.-петр. эф.); оксим, т. пл. 211° (из бзл.-петр. эф.). 5 *г* VIа, 2,3 *г* K_2CO_3 в 500 *мл* воды гидрируют над 1,25 *г* 2%-ного $Pd/SrCO_3$ и получают 5-амино-2-феноксифенилуксусную к-ту (XIV), выход 90%, т. пл. 148° (из воды); хлоргидрат, т. пл. 230° (разл.). Аналогично из VIб получают 2'-метокси-XIV (XIVа), выход 90%, т. пл. 137° (из водн. CH_3OH); хлоргидрат, т. пл. 134° (из бзл.-сп.). Из 3 *г* XIV аналогично XII получают 2-феноксифенилуксусную к-ту (XV), т. пл. 89°. Аналогично из XIVа получают 2'-метокси-XV (XVа), т. пл. 90° (из петр. эф.). Из XV и XVа аналогично получению X получают 10-оксо-10,11-дигидро-I (XVI) (оксим, т. пл. 135°) и 6-метокси-XVI, выход 70%, т. пл. 93° (из петр. эф.). Р-р оксима XVI в $(CH_3CO)_2O$ гидрируют над Pt (из PtO_2) и получают 10-ацетамино-10,11-дигидро-I (XVII), выход 88%, т. пл. 139° (из бзл.-петр. эф.). XVII гидролизуют разб. HCl (кипячение 4 часа) и получают 10-амино-10,11-дигидро-I, хлоргидрат, т. пл. 265° (разл.). 0,1 *г* XVII, 0,1 *г* P_2O_5 и 4 *мл* ксилола кипятят 30 мин., декантируют, упаривают в вакууме и получают I, т. пл. 110° (из CH_3OH). 2 *г* X и 10 *г* Cu-порошка кипятят в 50 *мл* хинолина 4 часа, разбавляют C_6H_6 и получают II, выход 45%, т. пл. 130° (из CH_3OH). К р-ру 0,28 *г* II и 0,45 *г* OsO_4 в 15 *мл* C_6H_6 добавляют 3 *мл* пиридина и выделяют *цис*-10,11-дигидро-10,11-диокси-II, т. пл. 196°. К р-ру X в ацетоне добавляют избыток $KMnO_4$ и выделяют 2,2'-дикарбокси-4-нитродифениловый эфир, выход 90%, т. пл. 220° (из бзл.-петр. эф.-CH_3OH). 0,5 *г* X, 0,5 *г* $Na_2Cr_2O_7$ кипятят 1 час в 5 *мл* CH_3COOH и получают 2-нитроксантон, выход 75%, т. пл. 202°. Л. Виноград

28762. **Синтез 4-арил-5-галоидодиоксанов-1,3 и исследование реакции Принца.** Син Ци-и, Дай Гань-хуань, Су Лан-цэюй (Hsing Chi-yi, Tai Chien-huan, Hsueh Lian-chy), Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, **23**, № 1, 19—29 (кит.; рез. англ.)

Доказано, что неудачные попытки получения

4-арил-5-галоидодиоксанов-1,3 (I) путем присоединения CH_2O к β-Br- или β-Cl-стиролу (РЖХим, 1953, 3429) зависят от недостатка к-ты. Увеличение конц-ии применяемой H_2SO_4 с 5 до 50% или проведение р-ции в CH_3COOH приводит к получению $C_6H_5CHC(X)CH_2$-OCH_2O (Ia X = Cl, б X = Br) с выходом 60—90%. В зависимости от выбора среды водн. или уксуснокислой авторами выделены два диастереоизомера Ia: т. кип. 89—90°/0,2 *мм*, 103—104°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5391, d_4^{20} 1,2271, и т. кип. 141—142°/1,5 *мм*. Нитрованием обоих изомеров Ia получают 2 изомера 4-(4′-нитрофенил)-5-хлордиоксана-1,3 (II), т. пл. 121—122° и т. пл. 156—156,5°. Окислением II получают *n*-нитробензойную к-ту.

Т. Краснова

28763. **Исследования в ряду бензодиоксана. Сообщение V. О некоторых производных 7-аминобензодиоксана.** Ренци, Ланди-Витторио, Марини-Беттоло (Ricerche nella serie del benzodiossano. Nota V. Su alcuni derivati del 7-amminobenzodiossano. Renzi Luca, Landi-Vittory Rodolfo, Marini-Bettolo G. B.), Gazz. chim. ital., 1956, 86, № 12, 1362—1366 (итал.)

Получен ряд производных бензодиоксана (I) с заместителем в положении 7 типа $NH(CH_2)_nCOR$ (II) и типа $NHCO(CH_2)_nR$ (III). 7-нитро-I гидрируют в спирте в присутствии 5%-ного Pd/C при 3 *ат*, получают 7-амино-I, т. кип. 149—151°/2 *мм*, 118—122°/0,15 *мм*; пикрат, т. пл. 194° (из сп.). При нагревании (90—95°, 6—10 час.). 0,2 моля 7-амино-I с 0,1 моля N-алкилхлорацетамида или N-алкил-β-хлорпропионамида образуются II (даны R, *n*, т. кип. в °С/*мм*): $(CH_3)_2N$, 1, 176/0,1; $(C_2H_5)_2N$, 1, 179/0,15; пирролидил, 1, 195/0,1; пиперидил, 1, 200/0,1; морфолинил, 1, 210/0,1; CH_3NH, 2, 170/0,15; $(C_2H_5)_2N$, 2, 180/0,15; пирролидил, 2, 180/0,1; пиперидил, 2, 206/0,1; морфолинил, 2, 198/0,15. Р-р 0,15 моля $ClCH_2COCl$ в 50 *мл* безводн. ацетона добавляют по каплям к 0,2 моля 7-амино-I в 150 *мл* безводн. ацетона при —10°, кипятят 20—30 мин., упаривают, добавляют петр. эфир, выделяют N-хлорацетил-7-амино-I (IV), т. пл. 162—164° (из водн. сп.). Аналогично получают N-β-хлорпропионил-7-амино-I (V), т. пл. 157—158° (из разб. сп.). При р-ции IV и V с аминами (нагревание 7—8 час.) получают III (даны R, *n*, т. кип. в °С/*мм*): C_2H_5NH, 1, 172/0,1; $(C_2H_5)_2N$, 1, 160/0,1; пиперидил, 1, 180/0,1; $(C_2H_5)_2N$, 2, 175/0,1; морфолинил, 2, 185/0,1; пирролидил, 2, 180/0,05. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 63519.

Л. Яновская

28764. **Химия тиофена. Часть VI. Бромирование тиофена и бромтиофенов.** Лавессон (Thiophene chemistry. Part VI. Bromination of thiophene and bromothiophenes. Lawesson Sven—Olov), Arkiv kemi, 1957, 11, № 4, 373—386 (англ.)

При бромировании тиофена 1 молем Br_2 получаются 2-бром-(I), 2,5-дибром-(II) и 2,3,5-трибром-(III)-тиофены; при избытке Br_2 образуется также 2,3,4,5-тетрабромтиофен (IV); I бромируется 1 молем Br_2 при 20° в III; при 0° р-ция не идет даже при избытке Br_2; II как при равномолекулярном соотношении реагентов, так и при избытке Br_2, дает смесь III и IV; во всех случаях для получения и повышения выходов III и IV требуются более жесткие условия и повышение продолжительности р-ции. Ни в одном случае не обнаружены продукты присоединения Br_2 к тиофену, что делает вероятным предположение о существовании различий в механизмах бромирования и хлорирования тиофена. Свободный от примеси изомеров II, выход 76%, т. кип. 79—81°/9 *мм*, может быть получен бромированием I N-бромсукцинимидом в CCl_4 (кипячение 30 час.). 3-бром-(V) и 2,3,4-трибром-(VI)-тиофены получены дебромированием III или IV *н*-C_4H_9Li. При р-ции бензольного р-ра V с 1 молем Br_2 при 0°, последующем размешивании (8 час.) и кратковременном кипячении получается с 76%-ным выходом 2,3-дибромтиофен (VII), т. кип. 89—91°/13 *мм*; если р-ция ведется при 0° в CH_3COOH с 2 молями Br_2 (затем 18 час. при 20° и 35 мин. при 100°), образуется III, выход 71%, т. кип. 120—122°/11 *мм*, т. пл. 28—29° (из петр. эф.). К р-ру 0,31 моля III в 0,1 *л* эфира постепенно добавляют в атмосфере N_2 при 0° 0,7 моля *н*-C_4H_9Li в 0,4 *л* эфира, размешивают 30 мин., выливают на лед и выделяют V, выход 84%, т. кип. 44—46°/11 *мм*. Аналогично получают VI, выход 85%, т. кип. 132—134°/11 *мм*, т. пл. 42—44° (из петр. эф.). Приведены кривые ИК-спектров II, III, VII и 2,3,4-трибромтиофена. Часть V см. РЖХим, 1958, 25153.

Л. Щукина

28765. **Полимеризация производных тиофена. Часть VII. Превращение тионафтен-1,1-диоксида в 1,10-бензотиаксантен-5,5-диоксид.** Дейвис, Портер, Уилмсхерст (Polymerisation of thiophen derivatives. Part VII. The conversion of thionaphthen 1:1-dioxide into 1:10-benzothiaxanthen 5:5-dioxide. Davies W., Porter Q. N., Wilmshurst J. R.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3366—3370 (англ.)

Показано, что при нагревании до 195° тионафтендиоксида-1,1 (I) наряду с 9-тиа-3,4-бензофлуорендиоксидом-9,9 (II) образуется 1,10-бензотиаксантендиоксид-5,5 (III), а не 9-тиа-1,2-бензофлуорендиоксид-9,9 (IV), как считалось ранее (РЖХим, 1956, 39579). Строение III доказано встречным синтезом его из *о*-аминофенил-2-хлор-1-нафтилсульфона (V) через 4-хлор-1,10-бензотиаксантен-5,5-диоксид (VI) с последующим отщеплением Cl. Конденсацией бензохинона (VII) с 3-винилтионафтеном (VIII) получают 1,2-бензо-9-тиафлуоренхинон-1,4 (IX); IX восстанавливают до 1,2-бензо-9-тиафлуорена (X). Окисление X приводит к образованию IV. Смесь 60 *г* 2,3-тионафтенилэтанола (т. кип. 125—128°/0,2 *мм*) в 60 *мл* толуола и 250 *г* KOH перегоняют при 230°/15 *мм* и выделяют VIII, выход 66%, т. кип. 133—134°/25 *мм*. Из 1,5 *г* VIII и 4,5 *г* VII в 30 *мл* лед. CH_3COOH получают IX, выход 80%, т. пл. 197—198° (из бзл.). 1 *г* IX в 50 *мл* тетрагидрофурана восстанавливают 15 час. 1 *г* $LiAlH_4$ и выделяют X, выход 0,7 *г*, т. пл. 185—186°. 0,25 *г* X нагревают при 100° 1 час с 0,75 *мл* H_2O_2 и 1,5 *мл* CH_3COOH и получают IV, т. пл. 235,5—236°. Нагреванием 25 мин. 10 *г* I при 195° и хроматографированием бензольного р-ра полученного продукта на Al_2O_3 получают 5,4 *г* масла, дающего при окислении 0,55 *г* II, т. пл. 234°, и 0,4 *г* III, т. пл. 196°. Кипячением (1 час) смеси 10 *г* 2-хлорнафталин-1-тиола (т. пл. 65—65,5°), 10 *г* *о*-$NO_2C_6H_4Cl$, 30 *мл* спирта и 30 *мл* 30%-ного водн. р-ра NaOH получают 15 *г* 2-хлор-1-нафтил-*о*-нитрофенилсульфида (XI), т. пл. 141—142° (из сп.). Кипячением 10 *г* XI в 100 *мл* CH_3COOH с 15 *мл* 30%-ной H_2O_2 получают 9,3 *г* 2-хлор-1-нафтил-*о*-нитрофенилсульфона (XII), т. пл. 145,6—146° (из сп.). Восстановлением 2 *г* XII 15 *г* $SnCl_2$ в 40 *мл* CH_3COOH получают V, выход 1,4 *г*, т. пл. 193—194° (из сп.). Диазотируют 1 *г* V и получают 0,45 *г* VI, т. пл. 205,5—206° (из сп.). 0,4 *г* VI в 30 *мл* C_6H_6 и 100 *мл* эфира кипятят с 0,2 *г* $LiAlH_4$ и выделяют 8 *мг* III и 0,04 *г* 1,10-бензо-5-тиаксантена, т. пл. 79—80° (из сп.), окисляющегося H_2O_2 до III. Часть VI см. РЖХим, 1957, 57509.

Т. Краснова

28766. **Расщепление четвертичных аммониевых солей этаноламином. II.** Хюниг, Барон (Abbau quartärer Ammoniumsalze mit Äthanolamin, II. Hünig Siegeried, Baron Wolfgang), Chem. Ber., 1957, 90, № 3, 403—413 (нем.)

Показано, что при кипячении с этаноламином (I) четвертичные соли гетероциклич. оснований (CH_2) >

$>N^{+}R'R''J^{-}$, где $n = 4$ (II), $n = 5$ (III), $n = 6$ (IV), R′ и R″ = CH_3 или C_2H_5, и аналогичные соли 1,2,3,4-тетрагидроизохинолина $C_9H_{10}N^{+}R'R''J^{-}$ (V) претерпевают деалкилирование, приводящее к третичным основаниям $(CH_2)_n>NR$ (VI) с высшим алкильным радикалом у азота. В некоторых случаях, в зависимости от значения *n*, R′ и R″, наряду с диалкилированием происходит также расщепление цикла, приводящее к диаминам $R'R''N(CH_2)_nNHCH_2CH_2OH$ (VII); последние могут циклизоваться с образованием **VI** ($R = CH_2CH_2OH$) (VIII) в $NHR'R''$. По прочности цикла четвертичные соли располагаются в следующем порядке: IV = = III > V > II; расщепление цикла протекает тем легче, чем выше значения R′ и R″. Получены следующие продукты расщепления: из II ($R' = R'' = CH_3$)-50% **VI** ($R = CH_3$, $n = 4$) (**VIa**), 25% **VII** ($R' = R'' = CH_3$, $n = 4$), 18% **VIII** ($n = 4$) (**VIIIa**), 20% $NH(CH_3)_2$ (**IX**); из II ($R' = CH_3$, $R'' = C_2H_5$)-7% **VIa**, 34% **VI** ($R = C_2H_5$, $n = 4$), 52% **VIIIa**, 53% **IX**; из II ($R' = R'' = C_2H_5$) (**IIa**)-92% **VIIIa**, 96% **IX**; из III ($R' = R'' = CH_3$)-96% **VI** ($R = CH_3$, $n = 5$) (**VIб**); из III ($R' = CH_3$, $R'' = C_2H_5$)-9% **VIб**, 86% **VI** ($R = C_2H_5$, $n = 5$) (**VIв**); из III ($R' = R'' = C_2H_5$) (**IIIa**)-97% **VIв**. Из **V** ($R' = R'' = CH_3$) получено 92% 2-метилтетрагидроизохинолина (X), из V ($R' = CH_3$, $R'' = C_2H_5$) образуется 12% X и 78% 2-этилтетрагидроизохинолина (XI), из **V** ($R' = R'' = C_2H_5$) получено 75% **XI**. В аналогичных условиях йодметилат N-метилморфинана претерпевает гофманский распад. Взаимодействие I с йодметилатом тропина и бромметилатом ψ-тропина приводит к образованию оснований (25—35%), которые при р-ции с CH_3J или CH_3Br снова превращаются в исходные четвертичные соли. Расщепление бромметилата N-пропилнортропина и бром-*н*-бутилата ψ-тропина приводит к в-вам неустановленного строения. Среди синтезированных обычным способом четвертичных солей впервые описаны **IIa**, выход 91%, т. пл. 250° (разл., из сп.-эф.-ацетона), **IIIa**, выход 89%, т. пл. 263° (из сп.-эф.-ацетона), **IV** ($R' = CH_3$, $R'' = C_2H_5$), выход 88%, т. пл. 249° (из сп.-эф.), **IV** ($R' = R'' = C_2H_5$), выход 89% т. пл. 245—247° (из сп.-ацетона). Сообщение I см. РЖХим, 1957, 65992.

Л. Яхонтов

28767. О пирролкарбоновых кислотах. Сообщение IX. С-этилпирролкарбоновые кислоты. Н и к о л а у с, Н и к о л е т т и (Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota IX. Acidi C-etil-pirrolcarbonici. N i c o l a u s R o d o l f o A l e s s a n d r o, N i c o l e t t i R o s a r i o), Ann. chimica, 1957, 47, № 2, 167—177 (итал.)

В связи с исследованием продуктов окисления порфиринов синтезированы и описаны 4-этил-(I) и 3-бром-4-этил-(II)-пирролдикарбоновые-2,5 к-ты. Для получения I 2-карбокси-4-этил-3,5-дикарбэтоксипиррол превращен действием уксуснокислого р-ра Br_2 при 40—45° в 2-бром-4-этил-3,5-дикарбэтоксипиррол, т. пл. 131—132° (из лигр.), восстановленный в спирт. р-ре NaOH над скелетным Ni в 3-этил-2,4-дикарбэтоксипиррол (III), т. пл. 86—87° (из лигр.), гидролизованный конц. H_2SO_4 (35°, 45 мин.) и 4-карбокси-3-этил-2-карбэтоксипиррол (IV), т. пл. 205—207° (из ксилола), декарбоксилированный в среде $NH_2CH_2CH_2OH$ при 190—200° в 3-этил-2-карбэтоксипиррол (V) (гидролизованный кипящим 10%-ным спирт. р-ром KOH в 3-этилпирролкарбоновую-2 к-ту (VI), т. пл. 155° (из бзл.-лигроин)); формилированием **V** N,N′-диметилформамидом (VII), последующим окислением продукта $KMnO_4$ в ацетоне и гидролизом образующегося 2-карбокси-4-этил-5-карбэтоксипиррола горячим 2 н. р-ром NaOH получена I, образующаяся также при гидрировании и гидролизе 3-бром-4-этил-5-карбэтоксипиррола (VIII) в спирт. р-ре над скелетным Ni (5 час., 100—120°, 75 *атм*). II получена щел. гидролизом **VIII** или окислением (с одновременным гидролизом) 2-формил-3-бром-4-этил-5-карбэтоксипиррола (IX) горячим щел. р-ром $AgNO_3$. III гидролизован спирт. р-ром KOH в 3-этилпирролдикарбоновую-2,4 к-ту (X), т. пл. 250° (разл.). Нагреванием (43—45°, 40 мин.) 2-метил-4-этил-3,5-дикарбэтоксипиррола в конц. H_2SO_4 получен 2-метил-4-этил-3-карбокси-5-карбэтоксипиррол, т. пл. 60—70°, декарбоксилированный аналогично IV в 2-метил-4-этил-5-карбэтоксипиррол, т. пл. 85—86° (из петр. эф.). При хроматографировании на ватмане № 1 с применением смесей: спирт-33%-ный NH_3-вода (20 : 1 : 4); бутанол-спирт-33%-ный NH_3-вода (10 : 10 : 1 : 4); бутанол-CH_3COOH-вода (4 : 1 : 5) получены следующие значения R_f : для I 0,48, 0,29, 0,87; для II 0,55, 0,40, 0,88; для VI 0,72, 0,69, 0,91; для **X** 0,39, 0,15, 0,88. К 0,35 *г* V и 0,19 *мл* VII в 4 *мл* эфира добавляют при ~0° 0,24 *мл* $POCl_3$ в 3 *мл* эфира, отгоняют р-ритель, через 3 часа остаток нагревают 30 мин. при 100°, приливают насыщ. р-р CH_3COONa и извлекают продукт эфиром, выход 0,27 *г*. К взвеси 2 *г* 2-бромметил-3-бром-4-этил-5-карбэтоксипиррола в 45 *мл* эфира приливают (—10°, 20—30 мин.) 1,7 *мл* SO_2Cl_2 в 7,8 *мл* эфира, смесь оставляют на 12 час. в холодильнике, отгоняют р-ритель, добавляют 2,4 *г* $NaHCO_3$ в 60 *мл* воды, кипятят 15—20 мин., отделяют IX, выход 0,85 *г*, т. пл. 93—95° (из лигроина); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 223—225° (из сп.), р-р подкисляют HCl и получают VIII, выход 0,25 *г*, т. пл. 238—239° (из сп.). Сообщение VIII см. РЖХим, 1957, 60579.

Д. Витковский

28768. Гетероциклические глиоксиловые альдегиды. Сообщение II. С п р и о, М а д о н и я (Aldeidi gliossiliche eterocicliche. Nota II. S p r i o V i n c e n z o, M a d o n i a P a o l i n o), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 2, 171—180 (итал.)

Показано, что (2,4,5-трифенилпиррил-3)-(I) и (1,5-дифенил-2-метилпиррил-3)-(II)-глиоксиловые альдегиды образуют монопроизводные с реагентами на карбонил, но II сверх монооксима (**IIa**) образует также диоксим (IIб). При ацетилировании $(CH_3CO)_2O$ в присутствии CH_3COONa II образует нормальный диацетат, т. пл. 127° (из сп.), в то время как I дает диацетильное производное (ДА), т. пл. 112° (из бзл.), такого же типа, как ДА (2-метил-4,5-дифенилпиррил-3)-глиоксилового альдегида (см. сообщение I, РЖХим, 1957, 57511). Строение оксима **I** (**Ia**) и **IIa** показано их дегидратацией в (2,4,5-трифенилпирроил-3)-(**IIIa**) и (1,5-дифенил-2-метилпирроил-3)-(**IIIб**)-нитрилы, превращающиеся при щел. гидролизе в этиловые эфиры (**IVa, б**) соответствующих пирролкарбоновых к-т (**Va, б**), полученных также окислением I и II H_2O_2, и декарбоксилированных в 2,4,5-трифенил-(**VIa**) и 1,5-дифенил-2-метил-(**VIб**)-пирролы. I и II получены окислением SeO_2 2,4,5-трифенил-(**VIIa**) и 1,5-дифенил-2-метил-(**VIIб**)-3-ацетилпирролов. II восстановлен Zn-пылью в 1,5-дифенил-2-метил-пиррил-3-глиоксиловый спирт, т. пл. 240° (из CH_3COOH); ацетильное производное, т. пл. 220° (из сп.). 3,4 *г* **VIIa** в 50 *мл* диоксана и 1,3 *г* SeO_2 в 5 *мл* воды нагревают 10 час., отгоняют р-ритель, остаток растворяют в спирте и получают I, выход 60%, т. пл. 105° (из сп., гидрат), т. пл. 187° (из лигр., безводн.); фенилгидразон (ФГ), т. пл. 190—192° (из CH_3OH); *n*-нитрофенилгидразон (НФГ), т. пл. 287—291° (из диоксана); семикарбазон (СК), т. пл. 202° (из сп.); хиноксалиновое производное (ХПР), т. пл. 211° (из CH_3OH); **Ia**, т. пл. 226° (разл.; из сп.). 2 *г* фенацилацетилацетона, 4 *г* анилина и 20 *мл* CH_3COOH кипятят ~3 часа, выливают в воду и отделяют **VIIб**, т. пл. 105° (из сп.); ФГ, т. пл. 162° (из сп.); циннамоильное производное, т. пл. 130° (из сп.). Окисляют **VIIб** SeO_2 (см. выше, нагревание 4 часа) и получают **II**, т. пл. 115° (из сп., моногидрат), т. пл. 177° (из диоксана, семигидрат); ФГ, т. пл. 190° (из сп.); НФГ, т. пл. 230° (из диоксана); СК, т. пл.

222° (разл.; из сп.). ХПР, т. пл. 172° (из сп.). К 4 *г* II приливают водно-спиртовой р-р NH_2OH, нагревают 3 часа, р-р концентрируют, выливают в воду, продукт отделяют, кипятят 20 мин. с 0,1 *л* спирта, отделяют IIб, т. пл. 247° (из диоксана), а из р-ра выделяют IIa, т. пл. 209°. 3 *г* Ia и 20 *г* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 3 часа, выливают на лед и получают **IIIa**, т. пл. 247° (из сп.). 2 *г* IIIa, 30 *мл* спирта и 5 *мл* 50%-ного р-ра KOH кипятят 1 час и выделяют **IVa**, т. пл. 145° (из сп.). Смешивают 1 *г* I в 10 *мл* спирта, 1 *мл* 36%-ной H_2O_2 в 3 *мл* воды и 1 каплю 20%-ного р-ра NaOH и получают Va, т. пл. 224° (разл.; из сп.), декарбоксилирующуюся при нагревании > т-ры плавления в **VIa**, т. пл. 140—141° (из сп.). Аналогично получают **IIIб**, т. пл. 173° (из сп.); **Vб**, т. пл. 226° (разл.; из сп.), **VIб**, т. пл. 83—84° (из бзл.).

Д. Витковский

28769. **Гетероциклические глиоксиловые альдегиды. Сообщение III. Сприо, Мадония** (Aldeidi gliossiliche eterocicliche. Nota III. Sprio Vincenzo, Madonia Paolino), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 4, 454—466 (итал.)

Окислением SeO_2 2-фенил-(I) или 2-метил-(II)-3-ацетилиндолов, 2-метил-5-фенил-3-ацетилфурана (III) и 2,5-диметил-3-ацетилтиофена (IV) получены (2-фенилиндолил-3)-(V), (2-метилиндолил-3)-(**VI**), (2-метил-5-фенилфурил-3)-(**VII**) и (2,5-диметилтиенил-3)-(VIII)-глиоксиловые альдегиды, образующие нормальные диацетильные (ДА) и хиноксалиновые производные (ХПР) и монофенилгидразоны (ФГ); с NH_2OH **V** и VI дают монооксимы (ОК), а **VII** и **VIII** — диоксимы (ДО); с $NH_2CONHNH_2$ **V**, **VI** и **VIII** образуют моносемикарбазоны (СК) и только **VII** — дисемикарбазон (ДСК). Оксимы **V**, **VII** и **VIII** кипячением с $(CH_3CO)_2O$ превращены в соответствующие нитрилы, т. пл. 244° (из сп.), 125° (из петр. эф.) и 49° (из петр. эф.). H_2O_2 окисляет **V — VIII** в 2-фенил-(**IX**) и 2-метил-(X)-индолкарбоновые-3, 2-метил-5-фенилфуранкарбоновую-3 (**XI**) и 2,5-диметилтиофенкарбоновую-3 (XII) к-ты. 1,8 *г* **I**, 50 *мл* диоксана и 1 *г* SeO_2 кипятят 5—6 час., р-р концентрируют и получают V, т. пл. 247° (из диоксана); ДА, т. пл. 160° (из бзл.); ФГ, т. пл. 189° (из сп.), СК, т. пл. 243° (разл.; из сп.); ХПР, т. пл. 241° (из сп.), ОК, т. пл. 189° (из сп.). Аналогично получают **VI**, т. пл. 110° (из водн. диоксана; сольват), т. пл. 188° (безводн.); ФГ, т. пл. 168° (из сп.); СК, т. пл. 232° (из сп.); ОК, т. пл. 190° (разл.); анилид, т. пл. 194° (из бзл.); толуидид, т. пл. 224° (из сп.); ХПР, т. пл. 145° (из бзл.-петр. эф.); **VII**, т. пл. 120° (разл.; из бзл.-петр. эф.; семигидрат); ДА, т. пл. 110° (из сп.); ФГ, т. пл. 155° (разл.; из сп.); ДСК, т. пл. 243° (из сп.); ХПР, т. пл. 132° (из сп.); ОК, т. пл. 158° (из бзл.); ДО, т. пл. 148° (из сп.); **VIII**, т. пл. 112° (из воды, моногидрат); ДА, т. пл. 60° (из лигр.); ФГ, т. пл. 60° (из сп.); СК, т. пл. 163° (из воды); ХПР, т. пл. 85° (из сп.). К 2 *г* **VIII** в 10 *мл* спирта добавляют р-р C_2H_5ONa (из 0,2 *г* Na и 5 *мл* спирта) и 2 *г* амилнитрита, оставляют на 48 час. при 20° и выделяют оксим VIII, т. пл. 130° (из воды); при р-ции **VIII** с NH_2OH в водно-спиртовом р-ре получают ДО в двух формах, т. пл. 175° (из воды) и 145° (из воды). 3 *г* V—**VIII** в 50 *мл* спирта и 3 *мл* 36%-ной H_2O_2 в 9 *мл* воды кипятят несколько минут, на следующий день отгоняют спирт, остаток смешивают с водой и извлекают эфиром IX, т. пл. 170° (разл.; из бзл.); этиловый эфир, т. пл. 160° (из сп.); **X**, т. пл. 174° (из хлф.); **XI**, т. пл. 180° (из бзл.-петр. эф.), или **XII**, т. пл. 117° (из воды).

Д. Витковский

28770. **Еще о пирролкарбоновых кислотах, получающихся при окислении порфиринов. Николаус, Мангони, Николетти** (Altri acidi pirrolici nell'ossidazione delle porfirine. Nicolaus Rodolfo Alessandro, Mangoni Lorenzo, Nicoletti Rosario), Ann. chimica, 1957, 47 № 2, 178—188 (итал.)

Продолжено исследование продуктов окисления порфиринов $KMnO_4$. Показано, что «дейтеропорфирин IX» окисляется насыщ. щел. р-ром $KMnO_4$ в 2,5-дикарбокси-4-метилпирролпропионовую-3 (I) и 4-метилпирролдикарбоновую-2,5 (II) к-ты; «дибромдейтеропорфирин IX» в аналогичных условиях дает I и 4-метил-3-бромпирролдикарбоновую-2,5 к-ту (III); «диацетилдейтеропорфирин IX» при 0° окисляется в I, 4-метил-3-ацетилпирролдикарбоновую-2,5 (IV) и 4-метилпирролтрикарбоновую-2,3,5 (V) к-ты; «пирофеофорбид a» — в I, V и 4-этилпирролтрикарбоновую-2,3,5 к-ту (VI). К-ты II и III устойчивы к дальнейшему окислению $KMnO_4$, а IV при продолжающемся окислении дает V, которая таким образом является продуктом вторичной р-ции. Все полученные в-ва идентифицированы хроматографированием на бумаге; образец III, т. разл. > 210°; этиловый эфир, т. пл. 183—184° (из лигр.), синтезирован гидролизом 2-карбокси-3-бром-4-метил-5-карбэтоксипиррола спирт. р-ром KOH; образец IV — окислением 2,4-диметил-3-ацетил-5-карбэтоксипиррола SO_2Cl_2 в 2-формил-3-ацетил-4-метил-5-карбэтоксипиррол [фенилгидразон, т. пл. 175—176° (из сп.)], превращенный действием Ag_2O в р-ре KOH в IV, т. пл. 230—231° (разл.; из CH_3OH); метиловый эфир (VII), т. пл. 103—104° (из лигр.), т. возг. 150°/0,5 *мм*; динитрофенилгидразон VII, т. пл. 205—206° (из CH_3COOH). Сопоставлены продукты окисления различных природных порфиринов в связи с их предполагаемым строением. Приведены значения R_f при хроматографировании на ватманской бумаге № 1 с применением следующих р-рителей: C_4H_9OH-спирт-33%-ный NH_3-вода (40 : 40 : 4 : 16)), C_4H_9OH-вода; спирт-NH_3; C_4H_9OH-NH_3; для I 0,05, 0,33, 0,23, 0,00; для II 0,18, 0,82, 0,40, 0,00; для III 0,29, 0,84, 0,44, 0,02; для IV 0,28, 0,79, 0,46, 0,02; для V 0,15, 0,37, 0,38, 0,00; для VI 0,24, 0,55, 0,51, 0,00; для 4-метил-3-этилпирролдикарбоновой-2,5 к-ты 0,49, 0,89, 0,49, 0,05. См. РЖХим, 1957, 37823.

Д. Витковский

28771. **Реакция цианацетамида с 1,2-дикетонами. Джослин, Куин** (The reaction of cyanoacetamide with 1 : 2-diketones. Jocelym P. C., Queem A.), J. Chem. Soc., 1957, Nov., 4437—4440 (англ.)

Цианацетамид (I) с 1 молем бензила дает пирролинон $C_6H_5(HO)CNHCOC(CN)=CC_6H_5$ (II), строение которого подтверждается образованием стабильных O-алкил-, N-метил-, O,N-диметилпроизводных и диацетата, а также спектром поглощения. CN-группа II может быть элиминирована щелочью. I реагирует и с алифатич. 1,2-дикетонами, но в этом случае участвуют 2 моля I с образованием $R(HO)CNHCOCH(CN)C$-(R)$CH(CN)CONH_2$ (III, здесь и далее а $R=CH_3$, б $R=C_2H_5$, в $R=C_3H_7$). Аналогичное в-во III (г $R=C_6H_5$) получено при р-ции II с I. Так как III не выделяют NH_3 при нагревании с водой, то $H_2NCO(CN)CH$- и CN-группам приписывается *транс*-положение (см. Thorpe, kon, J. Chem. Soc., 1919, 115, 686). Холодная 90%-ная H_2SO_4 превращает IIIa, б в соответствующие $R(HO)CNHCOCH(R'')CH(R')COOH$ (IVa, б, где $R'=CN$ или $CONH_2$; $R''=CONH_2$ или CN). При кипячении с 80%-ной H_2SO_4 III и IV переходят в соответствующие дилактоны β-ацил-β-алкил (или фенил)-глутаровых к-т (Va — г) (V). К 16,7 *г* I и 41,9 *г* бензила в 700 *мл* спирта прибавляют (15 мин.) 22 *г* пиперидина, кипятят 30 мин. и выделяют 31,7 *г* гидрата II, т. пл. 170°;

при кристаллизации из водн. C_5H_5N переходит в **II**, т. пл. 186°, который получают также из этилового эфира 3-бензоил-2-цианкоричной к-ты и водно-спирт. NH_3 (70°, 4 часа). Из гидрата **II** получают: О-метил-**II**, т. пл. 194°; О-этил-**II**, т. пл. 184° (нагреванием **II** с 10%-ным HCl в соответствующем спирте); диацетильное производное, т. пл. 159° (из 70%-ного ацетона); 2-окси-5-оксо-2,3-дифенил-Δ^3-пирролин (кипячение 2 часа в 15%-ном NaOH), т. пл. 141°. 2,9 *г* гидрата **II**, 7,6 *г* $(CH_3)_2SO_4$ и 1,32 *г* NaOH в 20 *мл* воды при ~20° дают 2,1 *г* O,N-диметил-**II**, т. пл. 158°, маточный р-р при подкислении выделяет 0,8 *г* N-метил-**II**, т. пл. 222° (оба из 60%-ного сп.). К р-ру 20 *г* **I** в 150 *мл* спирта прибавляют (55—60°, 30 мин.) 0,125 моля дикетона, размешивают еще 2 часа и через 12 час. отделяют **III** (перечисляется в-во, выход в %, т. пл. в °С): **а**, 90, 280 (из воды); **б**, 49, 325—326 (из гликоля), **в** (вода вместо спирта), 8,5, 343 (из гликоля). Аналогично при замене дикетона на 0,25 моля гидрата **II** (кипячение 80 час.) получают **IIIг**, выход 5,3%, т. пл. 426° (кипячение с эф., ацетоном и водой). Р-р 1 *г* **IIIа** или **IIIб** в 11,5 *мл* 90%-ной H_2SO_4 через 24 часа разбавляют 30 *мл* ледяной воды и через 36 час. отделяют **IVа**, выход 75%, т. пл. 334° (из воды), и **IVб**, выход 25%, т. пл. 337—338° (из водн. гликоля) соответственно. **IIIг** в этих условиях дает 3-ацетамидо (или цианметил)-4-циан (или амидо)-2-окси-5-оксо-2,3-дифенилпирролидин, выход 51%, т. пл. 338° (из гликоля). **IIIа — г** кипятят 24 часа в 8 н. H_2SO_4 и получают **V** (перечисляются в-во, выход в %, т. пл. в °С (из воды), т. пл. в °С 2,4-динитрофенилгидразона): **а**, 95, 148, 256; **б**, 95, 100, —; **в**, 90, 88—89, 235—238; **г**, 10, 203—204, —. Б. Дубинин

28772. Восстановление алюмогидридом лития в ряду изатина. Сообщение I. О получении и свойствах 3-оксииндолина. Джованнини, Лоренц (Reduktionen mit $LiAlH_4$ in der Isatin-Reihe. 1. Mitteilung. Über Darstellung und Eigenschaften von 3-Hydroxy-indolin. Giovannini E., Lorenz Th.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 6, 1553—1561 (нем.)

Описано получение 3-оксииндолина (**I**) путем каталитич. гидрирования индоксила (**II**) и восстановление изатина (**III**) действием $LiAlH_4$, приводящее к образованию **I**, индола (**IV**), индиго (**V**) и индирубина (**VI**). 2 *г* **II** [т. пл. 88° (из 25%-ной CH_3COOH)], 1 *г* скелетного Ni, 8 *г* буры и 70 *г* воды взбалтывают 4 часа при 100 *ат* и ~20° и обрабатывают как указано ранее (герм. пат. 516676, пример 1). Из эфирного экстракта выделяют **IV** и **I**, выход 10%, т. пл. 96°. **I** не изменяется при облучении кварцевой лампой (1 час), при обработке конц. HCl, конц. H_2SO_4 (~20°, 3,5 часа) или 10%-ным р-ром KOH (~20°, 30 мин.). Не вполне чистые образцы **I** очень чувствительны к щелочам и к-там. **I** относительно устойчив до 70°, но при 80° быстро и количественно превращается в **IV**. **I**, загрязненный **IV**, количественно превращается в **IV** и при ~20°. 2 *г* **III** в 70 *мл* абс. эфира прибавляют за 10 мин. при т-ре < 20° к 1 *г* $LiAlH_4$ в 20 *мл* абс. эфира. Через 3 часа разлагают водой и удаляют эфир пропусканием воздуха. Из осадка извлекают эфиром **IV**. Нерастворимый в эфире остаток путем хроматографирования на Al_2O_3 разделяют на **V** и **VI**, получаемые в кол-ве 6% каждый (определено спектроскопически). **V** и **VI** первоначально образуются в виде лейкосоединений, которые превращаются в красители при доступе воздуха. Из водн. фильтрата после разложения реакционной смеси при pH 10 выделяют **IV**, общий выход 27%, и **I**, выход 21%. Если обработку реакционной смеси проводить в более жестких условиях, как было описано ранее (Julian P. L., Printy H. C., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 3206), получить **I** не удается и в зависимости от т-ры, продолжительности р-ции и избранного р-рителя образуются 25—67% **IV**, 9—28% **V** и 4—14% **VI**. Качество $LiAlH_4$ имеет решающее значение для получаемых результатов. Приведены кривые спектров поглощения **V** и **VI** в УФ- и в видимой области. Г. Браз

28773. Синтез производных 3-индолилуксусной кислоты. Сообщение III. Амороза, Липпарини (Sintesi di derivati dell'acido 3-indolacetico. Nota III. Amorosa Michele, Lipparini Luigi), Ann. chimica, 1957, 47, № 6, 722—727 (итал.)

Циклизацией *п*-бромфенилгидразона этилового эфира левулиновой к-ты (**I**) синтезирован с хорошим выходом этиловый эфир (**II**) 5-бром-2-метилиндолилуксусной-3 к-ты (**III**), гидролизованный и превращенный через хлорангидрид в амид **III**, т. пл. 155—156° (из воды); гидразид **III**, т. пл. 201—202° (из сп.), конденсирован с *п*-диметиламинобензальдегидом (**IV**) в кипящем спирте или с ацетоном (**V**), ацетофеноном (**VI**) или пировиноградной к-той (**VII**) в разб. CH_3COOH при 20—50° в 5-бром-2-метил-3-индолилацетилгидразоны **IV**, т. пл. 220—221° (из сп.), **V**, т. пл. 246—248° (из сп.), **VI**, т. пл. 223—224° (из сп.), и **VII**, т. пл. 205—206° (из сп.). 29,5 *г* **I**, т. пл. 114—116° (из CH_3OH), в 275 *мл* 7,6%-ного р-ра HCl в абс. спирте кипятят 5 час., пропуская в р-р HCl, отгоняют 0,2 *л* р-рителя, остаток смешивают с водой и получают **II**, выход 60—65%, т. пл. 96—98° (из сп.). Сообщение II см. РЖХим, 1957, 23024. Д. Витковский

28774. Синтез и циклизация α-метиламино-β-(4-карбоксииндолил-3)-пропионовой кислоты. Юле, Гаррис (The synthesis and cyclization of α-methylamino-β-(4-carboxy-3-indole)-propionic acid. Uhle Frederick C., Harris Louis S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 1, 102—109 (англ.)

При нагревании метилового эфира α-ацетилметиламино- α-карбометокси-β-(4-цианиндолил-3)- пропионовой к-ты (**I**) с 40%-ным KOH для получения α-метиламино-β-(4-карбоксииндолил-3)-пропионовой к-ты (**II**) неожиданно образовалась эквимолекулярная смесь 1,2,3,4- тетрагидро- 2-метил- 9H-пирид- [3,4-b]- индолдикарбоновой-3,5 к-ты (**III**) и ди-(4-карбоксииндолил-3)-метана (**IV**). Получение **III** и **IV**, по-видимому, объясняется промежуточным образованием 3-оксиметил-4-цианиндола (**V**), так как кипячение **I** с р-ром CH_3ONa приводит к 3-метоксиметил-4-цианиндолу (**VI**). При нагревании до 100° с 5,5 н. KOH **V** отщепляет HCHO и превращается в **IV**. HCHO, очевидно, реагирует с **II**, образуя **III**. Действительно, при кипячении **II** с 2 мол. экв. **V** в 30%-ном KOH **III** получается с почти колич. выходом. Циклизацией α-N-ацетильного производного **II** (**VII**) действием $(CH_3CO)_2O$ в присутствии KCN получен 1-ацетил-4-ацетилметиламино-5-ацетокси-1,2-дигидробенз-[c,d]-индол (**VIII**). Гидролизом в кислой среде **VIII** превращен в 4-метиламино-5-окси-1,2-дигидробенз-[c,d]-индол (**IX**). При действии O_2 на кипящий спирт. р-р **IX** не удалось получить соответствующего кетопроизводного и после ацетилирования было выделено только 1,4-диацетильное производное **IX** (**X**). Таким образом **IX** гораздо более стоек к окислению в указанных условиях, чем 4-амино-5-окси-1,2-дигидробенз-[c, d]-индол (ср. РЖХим, 1954, 21629; 1957, 23193). К р-ру 8,4 ммоля 4-циангрoмина (**XI**) и 10 ммолей $CH_3CON(CH_3)CNa(COOCH_3)_2$ (**XII**) (РЖХим, 1957, 8224) в 30 *мл* CH_3OH прибавляют 17 ммолей $(CH_3)_2SO_4$, через 20 час. отгоняют CH_3OH, остаток растворяют в CH_2Cl_2 и в воде и из р-ра в CH_2Cl выделяют **I**, выход 65%, т. пл. 179—181° (из CH_3OH). К 0,02 моля **XI** в 25 *мл* CH_3OH приливают 0,2 моля CH_3J, оставляют на 3 часа при 0°, отфильтровывают йодистый ди-(4-цианскатил)-диметиламмоний (**XIII**), фильтрат упаривают в вакууме, извлекают водой при 100° и отделяют нерастворяющийся **XIII**.

Общий выход **XIII** 44%, т. пл. 194—195°; из водн. вытяжки при 0° выделяется йодметилат **XI**, выход 40%, т. пл. 165—168°. К 7,9 ммоля йодметилата **XI** в 15 мл абс. CH_3OH прибавляют 7,9 ммоля **XII**, кипятят 5 час., упаривают в вакууме, извлекают $CHCl_3$, вытяжку промывают разб. HCl и выделяют **I**, выход 70%. Смесь 0,01 моля **XIII**, 0,01 моля **XII** и 10 мл абс. CH_3OH кипятят 15 час. и выделяют **I**, как указано выше, выход 80%; из солянокислого экстракта после подщелачивания выделяют 1,49 г **XI**. К 4 ммолям **I** в 64 мл спирта прибавляют 16 ммолей KOH в 16 мл воды, выдерживают 75 час. при 0° и получают α-ацетилметиламино-β-(4-цианиндолил-3)-пропионовую к-ту (**XIV**), выход 94%, т. пл. 210—211° (из воды). 4 ммоля **XIV** кипятят 120 час. с 1,5 г KOH в 5 мл воды, доводят pH р-ра до 5, упаривают в вакууме и извлекают кипящим спиртом; выход **II** 55%, т. пл. 258—263° (из воды). Для доказательства строения **II** синтезирована из 5-цианиндолальдегида-3 (**XV**). 0,23 моля $C_6H_5N(CH_3)CHO$ смешивают с 0,23 моля $POCl_3$, через 15 мин. приливают 150 мл дихлорэтана, охлаждают до 0°, прибавляют 0,1 моля 4-цианиндола, перемешивают 45 мин., присыпают 40 г $CaCO_3$, кипятят 30 мин., прибавляют смесь к 150 г CH_3COONa в 2,5 л воды, отгоняют дихлорэтан с паром и из фильтрата выделяют **XV**, выход 83%, т. пл. 224—226° (из воды); семикарбазон **XV**, т. пл. > 300° (из сп.). 0,1 моля **XV**, 0,15 моля креатинина, 2,5 г CH_3COONa, 25 г CH_3COOH и 2,5 г $(CH_3CO)_2O$ кипятят 30 мин. и отфильтровывают 1-метил-2-ацетимино-5-(4-цианскатилиден)-имидазолидинон-4, выход 98%, т. пл. > 300° (из CH_3COOH). 1 ммоль последнего гидрируют в 100 мл воды, содержащей 2 ммоля NaOH, над 0,3 г PtO_2 (8 час.), фильтруют, упаривают до объема в 4 мл, прибавляют 1,2 г KOH, кипятят 75 час. и получают **II**, выход 5%. К 75 ммоля KOH в 10 мл воды прибавляют 7,5 ммоля **I**, кипятят 5 дней, приливают 10 мл воды, к фильтрату прибавляют 6 н. HCl и оставляют на 20 час. при 0°. Выделившийся **IV** переосаждают HCl (к-той) из его р-ров в разб. NH_4OH, выход 37%, т. пл. 253—255°; в-во быстро приобретает ярко-красную окраску. Диметиловый эфир **IV** синтезирован действием эфирного р-ра CH_2N_2 на **IV** при 0°, выход 55%, т. пл. 237—239° (из CH_3OH). Водн. фильтрат после отделения **IV** от подкисленного реакционного р-ра (см. выше) нейтрализуют CH_3COONa, оставляют на 25 час. при 0° и отфильтровывают **III**, выход 37%, т. пл. 265—285° (из воды после предварительного переосаждения р-ром CH_3COONa из р-ра **III** в разб. HCl). К 1,5 г H_2SO_4 в 10 мл CH_3OH прибавляют 0,1 г **III** и кипятят 15 час.; выход диметилового эфира **III** 55%, т. пл. 172—174° (из CH_3OH). К 0,25 ммоля **II**, 0,25 мл 1 н. H_2SO_4 и 1 мл воды прибавляют 0,25 мл 37%-ного формалина, кипятят 1 час, подщелачивают разб. р-ром NH_4OH и кипятят еще 1 час; выход **III** 66%. 4 ммоля **XV** восстанавливают р-ром 2 ммолей $NaBH_4$ в C_5H_5N, разбавляют водой и оставляют при 0°; выход **V** 82%, т. пл. 140—146° (из этилацетата). При восстановлении **XV** $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране выход **V** 64%. К кипящему р-ру 1 ммоля **II** и 20 ммолей KOH в 4 мл воды прибавляют 2,2 ммоля **V**, нагревают 5 дней при 100°, разбавляют водой, фильтруют и подкисляют; выход выделившегося **IV** 87%. Фильтрат от **IV** упаривают до 4 мл, нейтрализуют CH_3COONa, выдерживают 15 час. при 0° и отфильтровывают **III**, выход 95%. Р-р 1 ммоля **V** в 50 мл воды кипятят 45 час. и отфильтровывают от горячего р-ра ди-(4-цианиндолил-3)-метан (**XVI**), выход 61%, т. пл. 265—270° (из водн. сп.). **XVI** получен также из 1 ммоля 4-цианиндола и 0,04 мл 37%-ного формалина в 1,4 мл CH_3COOH при ~25° (60 час.), выход 20%. Смесь 4,65 ммоля **XI**, 2 г CH_3COONa и 10 мл $(CH_3CO)_2O$ кипятят 4 часа, прибавляют к 50 мл воды и выдерживают 2 часа при 0°; выход 1-ацетил-3-ацетоксиметил-4-цианиндола (**XVII**) 96%, т. пл. 162,5—163,5° (из сп.). 1 ммоль последнего кипятят 2 недели с 1,5 г KOH в 5 мл воды; выход **IV** 72%. **II** в 3 н. KOH ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ при 0° и получают **VII**, выход 90%, т. пл. 135—137° (из воды). 1 ммоль **VII** и 65 мг KCN прибавляют без доступа света к 5 мл $(CH_3CO)_2O$, кипятят 15 час.; выход **VIII** 65%, т. пл. 189—191° (из этилацетата). К 50 мг **VIII** в 10 мл спирта при 0° прибавляют 0,1 мл 3 н. водн. KOH, оставляют на 4 часа при 0°, отгоняют спирт, растворяют в воде и подкисляют CH_3COOH, получают **X**, т. пл. 236—238° (из CH_3OH). 0,83 ммоля **VIII**, 0,3 мл CH_3COOH и 0,5 мл 48%-ной HBr кипятят 6 час., разбавляют 2 мл CH_3COOH и выдерживают 15 мин. при 0°; выход дибромгидрата **IX** 60%, т. пл. > 300° (из смеси 48%-ной HBr и лед. CH_3COOH). 0,66 ммоля дибромгидрата **IX** и 2,6 ммоля CH_3COONa кипятят 1 час с 5 мл спирта и 3 мл воды, прибавляют 0,5 мл $(CH_3CO)_2O$, упаривают в вакууме и извлекают **X** CH_2Cl_2, выход 25%. К 1 ммолю **XVII** в 25 мл CH_3OH прибавляют 0,8 мл 10%-ного NaOH. оставляют на 5 час. при ~20° и получают **VI**, выход 86%, т. пл. 119—120° (из смеси этилацетата-петр. эф.). 1 ммоль **I** и р-р CH_3ONa (из 23 мг Na и 5 мл CH_3OH) кипятят 6 час., упаривают в вакууме до 2,5 мл, оставляют на 20 час. при 0° и отфильтровывают **XII**, выход 89%, т. пл ~ 320°. Фильтрат от **XII** после разбавления водой оставляют на 20 час. при 0° и получают **VI**, выход 86%. 2 ммоля этилового эфира α-циано- α-ацетамино- β-(4-цианиндолил-3)- пропионовой к-ты прибавляют к р-ру CH_3ONa (из 46 мг Na и 10 мл CH_3OH) и кипятят 6 час.; выход **VI** 17%. К р-ру 0,25 ммоля **II** в 1 мл воды прибавляют 4 ммоля KCNO, нагревают 1 час при 100°, подкисляют HCl (к-той) и нагревают при 100° еще 1 час. Выделившийся 1-метил-5-(4-карбоксискатил)-гидантоин переосаждают из р-ра в разб. NH_4OH уксусной к-той, выход 83%, т. пл. > 340°. 1 ммоль метилового эфира α-ацетилметиламино- α- карбометокси- β- (индолил-3)- пропионовой к-ты (**XVIII**) прибавляют к 10 ммолям KOH в 1,4 мл воды, нагревают 96 час. при 100°, подкисляют 6 н. HCl, нейтрализуют фильтрат CH_3COONa, прибавляют 10 ммолей KCNO, кипятят 30 мин., подкисляют, кипятят еще 30 мин. и выдерживают 15 час. при 0°, получают 1-метил-5-скатилгидантоин, выход 50%, т. пл. 209—211° (из воды). К 1 ммолю **XVIII** в 16 мл спирта прибавляют 4 ммоля KOH в 4 мл воды, выдерживают 72 часа при 0° и получают α-ацетилметиламино-β-(индолил-3)-пропионовую к-ту, выход 76%, т. пл. 80—82° (из воды). К р-ру C_2H_5OHa (из 23 мг Na и 3 мл абс. спирта) прибавляют 1 ммоль $NO_2CH(COOC_2H_5)_2$ и 1 ммоль йодметилата **XI** и кипятят 15 час., выход этилового эфира α-карбэтокси-α-нитро-β-(4-цианиндолил-3)-пропионовой к-ты 47%, т. пл. 131—133° (из абс. сп.). Приведены положения полос в УФ-спектрах ($\lambda_{макс}$ и lg ε) соединений **II**, **III**, **IV**, **VII** и частоты в ИК-спектре соединения **V**. Г. Браз

28775. Тианафтено-[3,2-b]-индолы. Уэрнер, Шрёдер, Рикка (Thianaphtheno(3,2-b)indoles. Werner L. H., Schroeder D. C., Ricca S., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 7, 1675—1680 (англ.)

Производные тианафтено[3,2-b]индола (**I**) обладающие антигистаминным действием, синтезируют двумя

способами: 1) по р-ции Фишера взаимодействием 3-окситианафтенов (**II**) с $R'C_6H_4NHNH_2$ и последующим алкилированием полученного **I** ($R'' = H$) или 2) непосредственно из **I** и $H_2NN(R'')C_6H_4R'$ (**III**). По методу 1 (дает лучшие выходы) последующее N-алкилирова-

ние аминоалкилхлоридами проводят при кипячении в толуоле (4 часа) в присутствии $NaNH_2$. Остаток после упаривания фильтрата в вакууме растворяют в этилацетате и хлоргидраты I (с сухим HCl) кристаллизуют из спирта $(CH_3)_2CHOH$, $HCON(CH_3)_2$, выход 60—70%. При алкилировании I (R = 7-Cl, R′ = R″ = H) (Iа) $ClCH_2CH(CH_3)N(CH_3)_2$ получен с выходом 60% единственный изомер I [R = 7-Cl, R′ = H, R″ = CH_2-$CH(CH_3)N(CH_3)_2$] (Iб), строение которого подтверждено превращением в хлорметилат (Iв) и гофмановским расщеплением последнего в 10-пропенилпроизводное, выход 53%, т. пл. 130—132° (из гексана), восстановление которого над Pd/C дает I (R = 7-Cl, R′ = H, R″ = $CH_2CH_2CH_3$), т. пл. 91—94°, идентичный полученному прямым алкилированием Iа с *н*-C_3H_7Br. Iа с $(CH_3)_2$-CHBr образует изомер с т. пл. 143—147°. С мета-производными III образуются изомеры I, положение заместителей в которых подтверждено данными ИК-спектров. К 0,64 моля 6-хлор-II в 1200 *мл* лед. CH_3COOH при 80° прибавляют 0,7 моля III (R′ = R″ = H), нагревают 1 час, получают Iа, выход 76%, т. пл. 275° (из толуола). Аналогично получены I (перечисляются R, R′, R″ и т. пл. в °C): H, H, H, 252—253; H, H, $(CH_2)_3$-$N(CH_3)_2 \cdot HCl$, 189—191; H, H, $(CH_2)_3NH_2 \cdot HCl$, > 300 (Iг); H, H, $(CH_2)_2N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$, 191—193; H, H, CH_2CH-$(CH_3)N(CH_3)_2 \cdot HCl$, 227—231; H, H, $(CH_2)_3N(CH_3)$ $CHCH_2CH_2CH_2CH_2 \cdot HCl$, 200—204, 7-Cl, H, $(CH_2)_2$-$N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$, 213—215; Iб, 262—264; 7-Cl, H, $(CH_2)_3$-$N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$, 185—187; 7-Cl, H, $(CH_2)_3N(CH_3)_2 \cdot HCl$, 273—275; 7-Cl, H, $(CH_2)_2N < (CH_2)_4 \cdot HCl$, > 300; 7-Cl, H, $(CH_2)_2N < (CH_2)_5 \cdot HCl$, 275—278; 7-Cl, H, $(CH_2)_2N <$ $< (CH_2CH_2)_2) > O$, 288—292; 7-Cl, H, $(CH_2)_2NHC_2H_5 \cdot HCl$, 322—324; 7-Cl, H, $(CH_2)_2N(CH_3)_2 \cdot HCl$, 295—300; Iв, 247—250; 8-Cl, H, H, 222—225; 8-Cl, H, $CH_2CH(CH_3)$-$N(CH_3)_2 \cdot HCl$, 255—256 (содержит 0,5 моля C_2H_5OH); 6-Cl, H, H, 229—232; 6-Cl, H, $CH_2CH(CH_3)N(CH_3)_2 \cdot HCl$, 256—259; 6-Cl, H, $(CH_2)_3N(CH_3)_2 \cdot HCl$, 172—176 (полугидрат); 9-Cl, H, H, 124—128 (Iд); 9-Cl, H, $CH_2CH(CH_3)$-$N(CH_3)_2 \cdot HCl$, 252—255; H, 2-Cl, H, 258—260; H, 2-Cl, $CH_2CH(CH_3)N(CH_3)_2 \cdot HCl$, 182—184; H, 2-Cl, $(CH_2)_3$-$N(CH_3)_2 \cdot HCl$, 261—263; H, 2-Cl, $(CH_2)_2N < (CH_2)_5 \cdot HCl$, 264—266; H, 4-Cl, H, 164—166; H, 4-Cl, $CH_2CH(CH_3)$-$N(CH_3)_2 \cdot HCl$, 225—227; H, 4-Cl, $(CH_2)_2N < (CH_2)_5 \cdot HCl$, 284—286; H, 3-Cl, H, 281—283; H, 3-Cl, $CH_2CH(CH_3)$-$N(CH_3)_2 \cdot HCl$, 245—247; 8-Br, H, H, 223—225; 8-Br, H, $CH_2CH(CH_3)N(CH_3)_2 \cdot HCl$, 260—262; 7-Br, H, H, 280—283; 7-Br, H, $CH_2CH(CH_3)N(CH_3)_2 \cdot HCl$, 257—258; 8-F, H, H, 241—243; 8-F, H, $CH_2CH(CH_3)N(CH_3)_2 \cdot HCl$, 258—260; 7-F, H, H, 261—264; 7-F, H, $CH_2CH(CH_3)N(CH_3)_2 \cdot$ $\cdot HCl$, 267—271; 8-CH_3, H, H, 222—224; 8-CH_3, H, CH_2CH-$(CH_3)N(CH_3)_2 \cdot HCl$, 204—205; 7-$CH_3O$, H, H, 275—277; 7-$CH_3O$, H, $CH_2CH(CH_3)N(CH_3)_2 \cdot HCl$, 272—274; 7-$CH_3O$, H, $(CH_2)_2N < (CH_2)_5 \cdot HCl$, 263—265 (Iе); 7-$CH_3O$, H, $COCH_2N < (CH_2)_5 \cdot HCl$, 245—250 (Iж); 7-$CH_3O$, H, $CH_2CON < (CH_2)_5$, 324—326 (Iз); 7-CH_3O, H, $(CH_2)_6N <$ $< (CH_2)_5 \cdot$ *d*-тартрат, 81—85; 7-CH_3O, H, $CH(CH_3)$-$(CH_2)_3N(C_2H_5)_2 \cdot$ *d*-тартрат, 105—108 (Iи); 7-CH_3O, H, CH_2CH_2Br, 159—162; 7-C_2H_5O, H, H, 255—259; 7-C_2H_5O, H, $CH_2CH(CH_3)N(CH_3)_2 \cdot HCl$, 295—297; H, 3-$NO_2$, H, 350 (разл.); H, 3-$NO_2$, $CH_2CH_2N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$, 248—252; 7,8-$Cl_2$, H, H, 247—249; 7,8-$Cl_2$, H, $CH_2CH(CH_3)N(CH_3)_2 \cdot$ $\cdot HCl$, 267—269; 8,9-Cl_2, H, H, 188—190; 8,9-Cl_2, H, $CH_2CH(CH_3)N(CH_3)_2 \cdot HCl$, 272—274; 7-Cl, 3-Cl, H, 260—262; 7-Cl, 3-Cl, $(CH_2)_3N(CH_3)_2 \cdot HCl$, 275; 7-Cl, 2-Cl, H, 237—239; 7-Cl, 2-Cl, $CH_2CH(CH_3)N(CH_3)_2 \cdot HCl$, 267—270; 7-Cl и 9-$CH_3$, H, H, 168—172; 7-Cl и 9-CH_3, H, CH_2CH-$(CH_3)N(CH_3)_2 \cdot HCl$, 252—255; 7-Cl, 3-$CH_3O$, H, 232—234; 7-Cl, 3-$OCH_3$, $CH_2CH(CH_3)N(CH_3)_2 \cdot HCl$, 225—229; 7-$CH_3O$, 3-Cl, H, 300; 7-$CH_3O$, 3-Cl, $CH_2CH(CH_3)N(CH_3)_2 \cdot HCl$, 270—272; 7-$CH_3O$, 3-$CH_3O$, H, 253—255; 7-$CH_3O$, 3-$CH_3O$, CH_2CH-$(CH_3)N(CH_3)_2 \cdot HCl$, 244—246; 7-$C_2H_5O$, 3-Cl, H, 295—300; 7-$C_2H_5O$, 3-Cl, $(CH_2)_3N(CH_3)_2 \cdot HCl$, 292—294; 7-$C_2H_5O$, 3-Cl, $CH_2CH(CH_3)N(CH_3)_2 \cdot HCl$, 282—285. Iг и Iе получают восстановлением $LiAlH_4$ 10-(2-цианэтил)-I и Iз соответственно. Iд выделен с выходом 4%. 2,49 *г* III [R′ = H, R″ = $CH(CH_3)(CH_2)_3N(C_2H_5)_2$] с 1,98 *г* 6-метокси-II в 20 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 2 часа, в фильтрат пропускают HCl до pH 2, упаривают в вакууме, прибавляют 25 *мл* воды, фильтрат упаривают досуха, экстрагируют конц. HCl, из остатка выделяют K_2CO_3 Iи, выход 13%; пикрат, т. пл. 73—78°. 2,0 *г* I (R = = 7-OCH_3, R′ = R″ = H) с 10 *г* $(CH_2ClCO)_2O$ нагревают (140—150°, 1,5 часа), охлаждают, прибавляют 60 *мл* воды, получают I (R = 7-OCH_3, R′ = H, R″ = $COCH_2Cl$), выход 42%, т. пл. 160—162° (из $CH_3COC_2H_5$), который (1,1 *г*) в 10 *мл* C_6H_6 и 0,6 *г* пиперидина кипятят 1 час, фильтрат упаривают в вакууме, получают основание Iж, выход 71%, т. пл. 152—154° (из этилацетата).

М. Линькова

28776. Реакция винилового эфира с аминами. Фурукава, Ониси, Цурута (Furukawa Junji, Onishi Akira, Tsuruta Teiji), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 2, 170—174 (японск.)

Имиды CO—R′—CONH (I) присоединяются при нагревании к виниловым эфирам CH_2=CHOR (II) с образованием в-в $CH_3CH(OR)NCO$—R′—CO (III). Строение III подтверждено гидролитич. расщеплением до ацетальдегида и соответствующих к-т или имидов при нагревании 2—4 часа до 80° с HCl (к-той) фталимида для III (R′ = *о*-C_6H_4), янтарной и глутаровой к-т для III, [R = $(CH_2)_2$ и $(CH_2)_3$], а также ИК-спектрами (приведены для III R′ = C_2H_5 и *о*-C_6H_4) в сравнении со спектрами соответствующих I. Получены (даны R, R′, молярное отношение I/II, т-ра р-ции в °C, время р-ции в часах, выход III в %, т. пл. в °C или т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}; р-ция проводилась в атмосфере N_2 в автоклаве в присутствии небольших кол-в гидрохинона): C_2H_5, $(CH_2)_2$, 2/5, 160, 7, 93,4, 124—125/8; *н*-C_4H_9, $(CH_2)_2$, 2/4, 195, 2, 94,9, 135—138/9, 1,4678, 1,069; C_6H_5, $(CH_2)_2$, 0,10/0,15 (в присутствии 200 *мл* C_6H_6), 260, 4,5, 79, 77,5—78,5 (из бзл.+ бзл.); C_2H_5, *о*-C_6H_4, 0,75/0,30, 160, 9, 81,5, 63—65 (из сп.); C_6H_5, *о*-C_6H_4, 0,10/0,15 (в 200 *мл* C_6H_6), 260, 2, 41,1, 92,5—93,5 (из сп.); *н*-C_4H_9, $(CH_2)_3$, 0,30/1,5, 220, 6, 90,8, 146—146/5, 1,4750. Бензамид реагирует с II, R = *н*-C_4H_9, (110°, 10 час.) и с II, R = C_6H_5 (кипячение 2 часа), давая этилен-*бис*-бензамид, выход во втором случае 62,8%, т. пл. 203—205° (из бзл.). N-метил- и N-аллилацетамид, ацетанилид, бензанилид, *п*-нитроацетанилид, ω-капролактам и фенантридон не реагируют с II (200—220°). Карбазол (IV) (0,08 моля) присоединяется к II, R = C_2H_5 (0,48 моля), при 180° (5 час.) и дает N-α-этоксиэтилкарбазол, выход 53,5%, т. пл. 74—74,5° (из сп.), а с II, R = $COCH_3$, не реагирует (170°, 8 час.). I R′ = *о*-C_6H_4, дает с II, R = $COCH_3$ (170°, 7 час.), N-α-ацетоксиэтилфталимид, выход 68,9%, т. пл. 105—107° (из сп.). *п*-Толуолсульфамид (V) реагирует с II, R = C_2H_5, в присутствии конц. HCl (нагревание на водяной бане 20 мин.), аналогично бензамиду, образуя этилиден-*бис*-*п*-толуолсульфамид, выход 10,8%, т. пл. 110—114° (из бзл.), строение подтверждено гидролизом до CH_3CHO и V. Без HCl V и II, R = C_2H_5, дают (110°, 5 мин.) в-во, т. пл. 70—74°, которое при кристаллизации из C_6H_6 или спирта разлагается с выделением V. Р-ция между N-метил-*п*-толуолсульфамидом (VI) и II, R = *н*-C_4H_9, в присутствии конц. HCl (60°, 2 часа) дает N-метил-Nα-бутокси-*п*-толуолсульфамид (VII), выход 84,3%, т. кип. 160—164°/4 *мм*, строение подтверждено гидролизом до CH_3CHO и VI. При нагревании (250—260°/22—30 *мм*) VII разлагается с выделением бутанола и образованием N-метил-N-ви-

нил-*n*-толуолсульфамида, выход 74,1%, т. пл. 56—57,7°, т. кип. 150—157°/4 *мм*, последний полимеризуется в эфирном р-ре при —20° в присутствии BF_3, давая белый полимер, нерастворимый в эфире, ацетоне и C_6H_6. Сахарин (VIII) также легко реагирует с II, R = *н*-C_4H_9 (80°, 4 часа), однако образующееся в-во разлагается при перегонке (170—180°/4 *мм*) с выделением VIII. По своей реакционной способности к виниловым эфирам амины располагаются в следующем порядке: VIII > > *n*-$CH_3C_4H_4SO_2NH_2$ ≫ $C_6H_5CONH_2$ > сукцинимид, фталимид, карбазол, индол > имид глутаровой к-ты; реакционноспособность аминов связана со значениями их pK_a и pK_b. Л. Яновская

28777. **О синтезе изатинов по Зандмейеру. Сообщение III. Пьоцци** (Sulla sintesi isatinica di Sandmeyer. Nota III. Piozzi Franco), Atti. Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1957, 22, № 5, 629—636 (итал.)

Исследовано действие циклизующих агентов на изонитрозоацетанилид (I) и некоторые производные оксаниловой к-ты (II). Полифосфорная к-та (III) превращает I в фенилоксамид (IV), т. пл. 230—231° (из CH_3COOH). При нагревании I (30 мин., 110°) с 82%-ной H_3PO_4 образуются неидентифицируемое аморфное в-во, β-оксим изатина, выход 17—18%, т. пл. 217° (испр.; из 50%-ного сп.), и следы изатина. При кипячении I с PCl_5 в кипящем толуоле получаются (по-видимому, в результате Бекмановской перегруппировки второго рода) дифенилмочевина, фенилизоцианат и цианформанилид, т. пл. 125—135° (испр.; разл.); последний при нагревании дает незначительное кол-во изатина. II, этиловый эфир II, IV, оксанилид, 4-нитро- и 2,4-динитро-(т. пл. 279—280° (испр.))-оксанилиды при действии конц. H_2SO_4 или III дают неидентифицируемые в-ва, среди которых обнаруживаются продукты их распада: анилин и *n*-нитро- или 2,4-динитроанилины. Обсужден механизм описанных р-ций. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 41067. Д. Витковский

28778. **Синтетические гипотенсивные средства. V. Производные 4-(2′-аминоэтил)-пиперидина. Филлипс** (Synthetic hypotensive agents. V. 4-(2′-aminoethyl)-piperidine derivatives. Phillips Arthur P.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2836—2838 (англ.)

В продолжение прошлой работы (см. сообщение IV, РЖХим, 1957, 19197) синтезированы 1-метил-4-(β-R_2N-этил)-пиперидины (I) и их двучетвертичные соли (ДЧС). Для получения I к 4-винилпиридину присоединяют вторичный амин и образовавшийся 4-(β-R_2N-этил)-пиридин (II) гидрируют над Pt в соответствующий 4-(β-R_2N-этил)-пиперидин (III), который затем действием CH_2O и HCOOH превращают в I. Дийодметилаты I получают непосредственно из III действием избытка CH_3J. Приведены примеры получения III, I и ДЧС I. Р-р 0,02 моля дихлоргидрата II (R_2N = пирролидил-1) (т. пл. 214—216°) в 150 *мл* CH_3OH гидрируют 5 час. при ~20° и 3—4 *ат* над 0,2 *г* Pt (из PtO_2) и выделяют III (R_2N = пирролидил-1), выход > 95%, т. пл. 266—267° (из сп.-этилацетата). 0,05 моля III (R = CH_3) при охлаждении растворяют в 10 *мл* 98—100%-ной HCOOH, приливают ~10 *мл* 35—37%-ного формалина, нагревают 2 часа при ~100°, добавляют по 5 *мл* формалина и HCOOH и нагревают еще 2 часа. Затем приливают 15 *мл* конц. HCl и упаривают досуха. Выход I (R = CH_3) (Ia) в виде дихлоргидрата 85%, т. пл. 299—300° (из сп.). 0,01 моля Ia кипятят 18 час. с 15 *мл* *н*-C_3H_7J в 50 *мл* CH_3OH и получают дийодпропилат Ia, выход колич. (неочищ.), т. пл. 214—215° (из сп.). 0,01 моля II (R_2N = пиперидил-1) в 50 *мл* CH_3OH кипятят 2 часа с 5 *мл* CH_3J, добавляют 5 *мл* CH_3J и р-р 1 *г* NaOH в 50 *мл* CH_3OH, кипятят еще 3 часа и получают дийодметилат III (R_2N = пиперидил-1), выход колич. (неочищ.), т. пл. 290—291° (из CH_3OH).

Синтезированы III (указано значение R_2N, выход дихлоргидрата в %, его т. пл. в °С и р-ритель для кристаллизации): CH_3NH, 100, 185—186, спирт-этилацетат; $(CH_3)_2N$, 95, 240—241, спирт; $(C_2H_5)_2N$, 100, 186—187, спирт-этилацетат; пиперидил-1, 95, 301—302, спирт; морфолинил-4, 80, 290—293, спирт-CH_3OH. Синтезированы ДЧС следующих I (указано значение R_2N, галоидалкил, выход соли в %, ее т. пл. в °С и р-ритель для кристаллизации); $(CH_3)_2N$, CH_3J, 100, 307—308, CH_3OH; $(CH_3)_2N$, C_2H_5J, 100, 275—276, CH_3OH-этилацетат; $(CH_3)_2N$, $C_6H_5CH_2Cl$, 100, — (масло, тетрагидрат), спирт-эфир; пирролидил-1, -(дихлоргидрат), 95, 310—312, спирт; пирролидил-1, CH_3J (IV), 95, 291—292, CH_3OH-этилацетат; пирролидил-1, C_2H_5J (V), 100, 264—265, CH_3OH-эфир; пиперидил-1, — (дихлоргидрат), 90, > 334, CH_3OH-этилацетат; морфолинил-4, — (дихлоргидрат), 100, > 330, CH_3OH; морфолинил-4, CH_3J, 80, 298—300, водн. ацетон. Полученные I и их ДЧС в эксперименте на кошках блокируют ганглии, но их гипотенсивное действие невелико и длится недолго. Лишь IV и V по силе действия приближаются к 1-метил-3-(4′-диметиламинобутил)-пиперидину и гексаметонию. Г. Браз

28779. **Местноанестезирующие средства. I. Амиды N-алкилпирролидин- и N-алкилпиперидинкарбоновых кислот. Экенстам, Эгнер, Петтерсон** (Local anaesthetics. I. N-alkyl pyrrolidine and N-alkyl piperidine carboxylic acid amides. Ekenstam Bo, Egnér Börje, Pettersson Gösta), Acta chem. scand., 1957, 11, № 7, 1183—1190 (англ.)

Для испытаний в качестве местноанестезирующих средств синтезированы замещ. амиды *d,l*-N-алкилпиколиновой (I), *d,l*-N-алкилнипекотиновой (II), N-алкилизонипекотиновой (III) к-т и *d,l*-N-алкилпролина

RN CONHR′ I—III

RNCH(CONHR′)$CH_2CH_2CH_2$ (IV). Примененные методы получения I—IV иллюстрируются примерами. 145 *г* Na-соли изоникотиновой к-ты (V-к-та) суспендируют в 550 *мл* толуола, прибавляют 80 *г* PCl_5, нагревают (90°, 1 час), к фильтрату приливают по каплям 120 *г* 2,6-ксилидина (VI) и отфильтровывают хлоргидрат (ХГ) 2,6-ксилидида V, выход 93%, т. пл. 250—251°; основание (Va), выход 95%, т. пл. 154—155° (из сп.-эф.). 36 *г* Va растворяют в 100 *г* абс. спирта и 20 *г* CH_3COOH, гидрируют над 0,5 *г* PtO_2 при 80° и 4 *ат* и из фильтрата выделяют 2,6-ксилидид изонипекотиновой к-ты (VII), выход 89%, т. пл. 181—182° (из сп.-эф.). Прогидрировать аналогичным образом амид пирролкарбоновой к-ты не удается. 50 *г* VII нагревают с 100 *г* $(C_2H_5)_2SO_4$ (~100°, 30 мин.) и получают III [R = C_2H_5, R′ = 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3$], выход 92%, т. пл. 181—182° (из сп.); ХГ, т. пл. 247—248°. 70 *г* пиколиновой к-ты гидрируют в условиях, аналогичных указанным при получении VII, фильтруют, приливают конц. HCl и выделяют ХГ *d,l*-пипеколиновой к-ты (VIII-к-та), выход 90—95%, т. пл. 262—264°. 100 *г* ХГ VIII суспендируют в 1 *л* CH_3COCl, прибавляют 100 *г* PCl_5, выдерживают 8 час. при 35° и прибавляют еще 50 *г* PCl_5. Через 6 час. осадок суспендируют в 600 *мл* ацетона, приливают сразу 180 *г* VI, кипятят 30 мин., из осадка при pH 5 отгоняют с паром оставшийся VI и прибавлением NaOH осаждают 2,6-ксилидид VIII (IX), выход 80% (неочищ.), т. пл. 121° (из сп.). При получении IX из оптич. активной к-ты в указанных условиях происходит рацемизация. К 100 *г* IX в 200 *мл* CH_3OH прибавляют 45 *г* K_2CO_3 и 55 *г* $(CH_3)_2SO_4$ и кипятят 6 час. Выход I [R = CH_3, R′ = 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3$] (Ia) 76%, т. пл. 150—151° (из эф.); ХГ, т. пл. 262—264°. Ia при помощи винной к-ты разделен на оптич. изомеры. 5 *г* ХГ хлор-

ангидрида *d,l*-пролина (X-*d,l*-пролин), полученного действием PCl_5 на ХГ X в CH_3COCl при 0°, суспендируют в 30 *мл* ацетона, прибавляют 10 *г* 2-Cl-6-$CH_3C_6H_3$-NH_2 (XI), нагревают 30 мин. и получают 2-хлор-6-метиланилид X (XII) в виде масла, выход 85,5%. Амид, полученный в указанных условиях из *l*-пролина, сохраняет оптич. активность. 6 *г* **XII** кипятят 20 час. в 30 *мл* *н*-C_4H_9OH с 3,6 *г* *н*-C_4H_9Br и 3 *г* K_2CO_3. Выход **IV** (R = *н*-C_4H_9, R′ = 2-Cl-6-$CH_3C_6H_3$) 81%, т. пл. 77—78° (из эф.); ХГ, т. пл. 233—235°. N-алкилированные пиперидинкарбоновые к-ты предпочтительнее синтезировать алкилированием соответствующих эфиров с последующим гидролизом. Полученные к-ты действием $SOCl_2$ превращают в хлорангидриды и затем в **II** или **III**. Хлорангидриды N-алкил-**VIII** этим методом получить нельзя и N-алкил-**VIII** переводят в амиды другими способами, в частности, действием изоцианатов. 50 *г* *d,l*-N-этилнипекотиновой к-ты обрабатывают 150 *г* $SOCl_2$, под конец при нагревании (30 мин.), отгоняют избыток $SOCl_2$, приливают 100 *мл* эфира, выделившиеся кристаллы суспендируют в 300 *мл* ацетона, приливают по каплям 65 *г* **XI** и кипятят 15 мин. Выход **II** (R = C_2H_5, R′ = 2-Cl-6-$CH_3C_6H_3$) 84%, т. пл. 122—123° (из сп.-эф.); ХГ, т. пл. 223—224°. 50 *г* N-этил-**VIII** нагревают при ~ 100° с 100 *г* *о*-$CH_3C_6H_4NCO$, после прекращения выделения CO_2 удаляют избыток изоцианата в вакууме, остаток кипятят 15 мин. с 27 *мл* конц. HCl и 250 *мл* воды и из фильтрата выделяют **I** (R = C_2H_5, R′ = *о*-$CH_3C_6H_4$), выход 65%, т. пл. 97—98°; ХГ, т. пл. 224—225°. 94 *г* $HCl \cdot NH_2CH_2CH_2CH_2CHClCOOH$ в 450 *мл* CH_3COCl обрабатывают при охлаждении ледяной водой 188 *г* PCl_5, через 7 час. образовавшийся хлорангидрид суспендируют в ацетоне и нагревают 30 мин. с 120 *г* **VI**. Прибавляют воду, удаляют ацетон, при pH 5 извлекают **VI** эфиром и при pH 12 через 2 дня выделяют 2,6-ксилидид X, выход 49%, в виде кристаллизующегося при стоянии масла, которое после этилирования $(C_2H_5)_2SO_4$ превращается в **IV** [R = C_2H_5, R′ = 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3$] (**IVa**), идентичный **IVa**, синтезированному из X. 121 *г* **VI** нагревают (155—160°, 1 час) с 400 *г* $CH_2(COOC_2H_5)_2$ (**XIII**), удаляют спирт и избыток **XIII**, прибавляют 500 *мл* спирта и отделяют $CH_2[CONHC_6H_3(CH_3)_2$-2,6$]_2$. При разбавлении фильтрата 2 *л* воды выпадает $C_2H_5OCOCH_2CONHC_6H_3(CH_3)_2$-2,6 (**XIV**), выход 58,8%, т. пл. 100—101° (из 50%-ного сп.). В р-р 60 *г* **XIV** в 400 *мл* $CHCl_3$ вводят 6 час. при 0° NOCl; выход изонитрозопроизводного **XIV** 90,5%, т. пл. 193—194°. К 60 *г* последнего в 200 *мл* HCOOH при 90—95° прибавляют за 1 час 36 *г* Zn-пыли, выдерживают 1 час при 90°, выделяют из фильтрата $C_2H_5OCOCH(NH_2)CONHC_6H_3(CH_3)_2$-2,6 (**XV**), выход 83%, т. пл. 195° (из 50%-ного сп.). К р-ру C_2H_5ONa (из 4,6 *г* Na и 125 *мл* абс. спирта) прибавляют 50 *г* **XV**, приливают при 70° за 20 мин. 87 *г* $(BrCH_2CH_2)_2$ и кипятят 6 час. Затем отгоняют с паром спирт и избыток $(BrCH_2CH_2)_2$, образовавшийся масляный слой кипятят 3 часа с 150 *мл* конц. HCl, упаривают досуха, остаток растворяют в воде и выделяют **IX**, выход 34,5%. Синтезированы I (указаны R, R′, т. пл. в °C основания и хлоргидрата): C_2H_5, C_6H_5, 108—110, 186—188; *н*-C_4H_9, C_6H_5, 83—84, 158—160; *н*-C_4H_9, 2-$CH_3C_6H_4$, — (масло), 213—215; C_2H_5, 3-$CH_3C_6H_4$, 50—52, 140—143; C_2H_5, 4-$CH_3C_6H_4$, 88—90, 224—226; C_2H_5, 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, 59—60,5, 241—243; C_2H_5, 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3$, 132—133, 252—254; *н*-C_3H_7, 2-$(CH_3)_2C_6H_3$, 121, 262; *н*-C_4H_9, 2,6-$(CH_3)_2$-C_6H_3, 107,5—108, 258,5; циклопентил, 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3$, 158, 268—269; C_2H_5, 2-Cl-6-$CH_3C_6H_4$, 101, 261—261,5; C_2H_5, 2-$C_2H_5C_6H_4$, 94—95, 234—235; C_2H_5, 4-$C_4H_9OC_6H_4$, 120, 174—176; CH_3, 2-CH_3-4-$C_4H_9OC_6H_3$, 96—97, 177; CH_3, 2,6-$(CH_3)_2$-4-$C_4H_9OC_6H_2$, 85—87, 221—223; C_2H_5, 4,6-$(CH_3)_2$-2-$C_4H_9OC_6H_2$, 85—86, 234—236; C_2H_5, 2,4,6-$(CH_3)_3$-C_6H_2, 117, 271—272,5; CH_3, $C_6H_5CH_2$ (**Iб**), 80—81, 200—203, а также N-фенил-N-этиламид N-метил-I (**Iв**), масло; хлоргидрат, т. пл. 184—186°. Синтезированы II (обозначения те же): CH_3, 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3$, 154—155, 193—195; C_2H_5, 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3$, 145, 233—235; *н*-C_3H_7, 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3$, 136—137, 196—197; *изо*-C_3H_7, 2,6-$(CH_3)_2$-C_6H_3, 157—158, 219—220; *н*-C_4H_9, 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3$, 114—115, 207—208; CH_3, 2,6-$(CH_3)_2$-4-$C_2H_5OC_6H_2$, 110—112, — (масло); CH_3, 4,6-$(CH_3)_2$-2-$C_2H_5OC_6H_2$, 127—128, 192—193. III: CH_3, C_6H_5, 140—142, 254—255. IV: CH_3, 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3$, 68—70, 215—217; *н*-C_3H_7, 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3$, 110—112, 257—258. По продолжительности местноанестезирующего действия отношение **I** : **IV** : **II** : **III** ≅ 7 : 3 : 2 : 1. **II** и **III** имеют примерно одинаковую токсичность (Т). **I** в ~2,7 раза токсичнее, однако их терапевтич. эффект (Э) выше. С увеличением R и ростом числа алкильных групп в R′ усиливается Э и возрастает Т. Введение в R′ алкокси-групп понижает Т, но сопровождается появлением раздражающего действия на ткани. Алкилирование амидного N (как у **Iв**) или введение вместо R′ арилалкильной группы (как у **Iб**) понижает Э. Оптич. изомеры в фармакологич. отношении, по-видимому, равноценны. Наиболее пригодным для клинич. применения оказался **Ia** («карбокаин»). Приведены значения LD_{50} ряда **I**, **II**, **III** и **IV** для мышей. Г. Браз

28780. Гетероциклические соединения. 54. Синтез 1-алкенил-2,5-диметил-4-пиперидонов. **Назаров И. Н., Шарифканов А. Ш., Данилова К. Ф.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1693—1697

Алкилированием 2,5-диметилпиперидона-4 (I) галоидпроизводными аллильного типа получают 1-R-2,5-диметилпиперидоны-4 [**IIa** R = $CH_2CH{=}CClCH_3$, **б** R = $CH_2CH{=}CClCH{=}C(CH_3)_2$, **в** R = $CH_2CH{=}CHCH{=}C(CH_3)_2$, **г** R = $CH_2CH{=}CHCH_3$, **д** R = $CH_2CH{=}C(CH_3)_2$, **е** R = $CH_2CH{=}CH_2$], которые являются исходными в-вами для синтеза возможных обезболивающих в-в. К 19 *г* I в 25 *мл* сухого диоксана добавляют 9,4 *г* 1,3-дихлорбутена-2 в 15 *мл* диоксана, нагревают 4 часа при 100° и через 12 час. отделяют хлоргидрат I, из фильтрата выделяют разгонкой 11,8 *г* **IIa**, т. кип. 111—113°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4950, d_4^{20} 1,0653; пикрат, т. пл. 122—124°; хлоргидрат, т. пл. 123—124,5° (из абс. сп.-абс. эф.). Аналогично (при 60—65°) получают **IIб**, выход 61%, т. кип. 140—143°/0,05 *мм*, $n^{20}D$ 1,5135; пикрат, т. пл. 144—147° (разл.), и **IIв**, выход 50%, т. кип. 119—120°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5105, d_4^{20} 0,9584; пикрат, т. пл. 143—145° (разл.). Так же, но в C_6H_6, получают **IIг** (выход 16 *г* из 25,4 *г* I), т. кип. 87—89°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4761, d_4^{20} 0,9488; пикрат, т. пл. 145—147° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 165—166° (из сп.); **IIд**, выход 91,2%, т. кип. 84—86°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4810, d_4^{20} 0,9371; хлоргидрат, т. пл. 146—147° (из сп.-эф.); пикрат, т. пл. 138—139,5°. Р-р 14 *г* I в 14 *мл* диоксана нагревают (70°, 11 час.) с 11 *г* $CH_2{=}CHCH_2Cl$, получают 10,3 *г* **IIe**. Сообщение 53 см. РЖХим, 1958, 21464. Н. Швецов

28781. К вопросу о строении простых дигидропиридиновых соединений, полученных восстановлением. **Кюнис, Трабер, Каррер** (Zur Konstitution der durch Reduktion gewonnenen einfachen Dihydro-pyridin-Verbindungen. **Kühnis H., Traber W., Karrer P.**), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 3, 751-758 (нем.)

Восстановлением йодалкилатов амида никотиновой к-ты (см. Helv. chim. acta, 1936, 19, 811; 1937, 20, 418) синтезированы амиды N-метил-(I), N-этил-(II), т. пл. 88—89° (из этилацетата), и N-пропил (III)-дигидроникотиновой к-ты. Показано, что **I**, **II** и **III** относятся к ряду *орто*-дигидропроизводных. При действии очень разб. HCl (pH 4) они образуют димеры невыясненного строения. Димер **I** (**IV**) идентичен синтезированному ранее «амиду N-метил-*n*-дигидроникотиновой к-ты» (см. первую ссылку). Приведены спект-

ральные кривые для **IV** в воде (при различных pH), в водн. и абс. спирте. Р-р 0,7 *г* **II** в 9 *мл* воды подкисляют разб. H_2SO_4 на конго, через 3 мин. обрабатывают Na_2CO_3 и экстрагируют $CHCl_3$ (30 *мл* × 15), получают димер **II**, выход 20—29%, т. пл. 231—233° (из CH_3OH). Аналогично получают димер **III**, т. пл. 166—168° (из этилацетата). К горячему р-ру 8,84 *г* 2,4-динитрофенилгидразина (**V**) в 36 *мл* конц. HCl и 600 *мл* спирта прибавляют кипящий р-р 2,259 *г* **II** в 10 *мл* спирта, оставляют на 12 час. при ~ 20°, отделяют продукт, фильтрат упаривают до ¼ объема, осадки объединяют, получают ди-(2,4-динитрофенилгидразон)-2-карбамидглутарового диальдегида, т. пл. 155—158° (разл.; из диметилформамида-CH_3OH). То же соединение получено при действии **V** на **I**. К р-ру 3,77 *г* **II** в 350 *мл* C_6H_6 при охлаждении и размешивании медленно прибавляют р-р 2,63 *г* *п*-бензохинона в 100 *мл* C_6H_6, получают соль гидрохинона с амином неустановленного строения, при подкислении и экстракции эфиром из соли выделяют гидрохинон. К р-ру 4,2 *г* **II** в 300 *мл* C_6H_6 прибавляют по каплям р-р 2,7 *г* малеинового ангидрида в 100 *мл* C_6H_6, получают соль малеиновой к-ты с амином неустановленного строения, из которой аналогичным образом выделяют малеиновую к-ту. Ю. Волькенштейн

28782. **Эфиры 2-метил- и 2,4-диметилдигидроникотиновой кислоты.** **Кюнис, Кусс, Каррер** (2-methyl- und 2,4-Dimethyl-dihydronicotinsäureester. Kühnis H., Kuss L., Karrer P.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 6, 1670—1676 (нем.)

Недавно описанные (РЖХим, 1957, 11739) соединения, полученные взаимодействием $CH_3C(NH_2)=CHCOOC_2H_5$ (**I**) с $CH_2=CHCHO$ (**II**) или $CH_3CH=CHCHO$, которым было придано строение этиловых эфиров (ЭЭ) 2-метил- и соответственно 2,4-диметил-1,4-дигидроникотиновой к-ты, как показывает их более детальное изучение, является не 1,4-дигидро-, а 1,6-дигидропроизводными $\overline{NHC(CH_3)=C(COOC_2H_5)CX=CHCH_2}$, где X = H (**III**) или CH_3 (**IV**). При р-ции **I** и **II** в спирте первоначально образуется ЭЭ 2-метил-4-(или 6)-этокси-1,4,5,6-тетрагидроникотиновой к-ты (**V**), который лишь после термич. разложения превращается в **III**. Под влиянием разб. к-ты **IV**, подобно некоторым другим *о*-дигидропроизводным пиридина (см. пред. реф.), частично переходит в димер (**VI**). Р-ры **III** и **IV** не флуоресцируют. Р-р 198 *мг* **III** или 156 *мг* **IV** в 10 *мл* спирта приливают к кипящему р-ру 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3NHNH_2$ (**VII**) (3 ммоля на 1 ммоль ЭЭ) в 2,3 *мл* конц. HCl и 40 *мл* спирта; при этом, как и у других карбэтокси-*о*-дигидропиридинов, происходит расщепление и образуется динитрофенилгидразон $(NO_2)_2C_6H_3NHN=CHCH_2CHXCH(COOC_2H_5)C(CH_3)=NNHC_6H_3(NO_2)_2$, где X = H (**VIII**), выход 250 *мг*, т. пл. 144—146° или соответственно X = CH_3, выход 280 *мг*, т. пл. 166,5—170°. К р-ру 3 *г* **IV** в 3 *мл* спирта и 9 *мл* воды прибавляют 1 н. HCl до pH 3, через 30 мин. сильно подщелачивают содой и извлекают $CHCl_3$ **VI**, выход ~ 80%, т. пл. 98—99° (из эф.-петр. эф.). **VI** в условиях получения **VIII** не реагирует с **VII**. 31 *г* **II** прибавляют за 2 часа при 40—50° к 65 *г* **I** и 2 *г* пиперидина в 250 *мл* абс. спирта, кипятят 3 часа и через ~ 12 час. отфильтровывают **V**, т. пл. 66—67°. **V** перегоняется без разложения при 110—118° (т-ра бани)/0,001 *мм*; перегонка при 145—160°/12 *мм* сопровождается превращением в **III**. Р-р **V** гидролизуется при pH 1, особенно быстро при нагревании. При каталитич. гидрировании **V** поглощает 2 моля H_2 и дает ЭЭ 2-метилгексагидроникотиновой к-ты. Действие солянокислого р-ра **VII** на **V** приводит к образованию **VIII**. В отличие от **IV**, **III** в водно-спирт. р-ре при pH 3 (30 мин.) частично превращается в ЭЭ 2-метилникотиновой к-ты. Приведены кривые УФ-спектра **V** и **VI**. Г. Браз

28783. **К вопросу о строении дигидропиридинов Ганча и получаемых из них производных *орто*-дигидропиридина.** **Кусс, Каррер** (Zur Konstitution der Hantzsch'schen Dihydro-pyridine und der aus ihnen herstellbaren ortho-Dihydro-pyridin-Derivate. Kuss L., Karrer P.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 3, 740—750 (нем.)

Озонолизом синтезированного по Ганчу диэтилового эфира 2,6-диметил-4-фенилдигидропиридиндикарбоновой-3,5 к-ты (**I**) получена смесь $C_6H_5CH_2COOH$ (**II**) и C_6H_5COOH (**III**); образование **II** подтверждает принадлежность **I** к производным ряда 1,4-дигидропиридина. Аналогичное строение имеет получаемый по Ганчу диэтиловый эфир дигидро-2,6-лутидиндикарбоновой-3,5 к-ты. Восстановлением N-метилметосульфата диэтилового эфира 2,6-диметил-4-фенилпиридиндикарбоновой-3,5 к-ты (**IV**) получен 1,2,6-триметил-4-фенил-3,5-дикарбэтокси-1,2-дигидропиридин (**V**). Строение **V** доказывается его превращением при взаимодействии с 2,4-динитрофенилгидразином (**VI**) в ди-(2,4-динитрофенилгидразон)- бензальбисацетоуксусноэтилового эфира (**VII**, эфир **VIII**). В р-р ~ 1,5 *г* **I** в 70 *мл* этилацетата при ~ 0° пропускают при охлаждении ледяной водой двойной избыток O_3, оставляют на ~ 12 час. при —20°, прибавляют воду, отгоняют р-ритель в вакууме (при 10—15° в бане), остаток кипятят 1 час и экстрагируют эфиром, получают смесь **II** и **III**, выход 56,7% (в расчете на **III**). Описан способ разделения **II** и **III** путем хроматографирования их NH_4-солей на амберлите IRA-410. Через смесь р-ра 1 *г* Na_2CO_3 и 0,9 *г* $Na_2S_2O_4$ в 6 *мл* воды и конц. водн. р-ра 0,5 *г* **IV**, т. пл. 151—152° (Mumm O., Liebigs Ann. Chem., 1925, 443, 286), 3 часа пропускают N_2 и экстрагируют эфиром, получают **V**, выход 0,275 *г*, т. пл. 131° (из сп.). Р-р 0,26 *г* **V** в 8,7 *мл* горячего спирта смешивают с кипящим р-ром 0,446 *г* **VI** в 1,8 *мл* конц. HCl и 32 *мл* спирта, через несколько часов получают **VII**, выход 250,2 *мг*, т. пл. 177—179° (из сп.). Р-р 348 *мг* **VIII**, т. пл. 150—151° (Smith W. T., Kort P. G., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 1877) в 8 *мл* горячего спирта смешивают с кипящим р-ром 400 *мг* **VI** в 1,75 *мл* конц. HCl и 30 *мл* спирта, получают соединение, т. пл. 194—196° (из сп. и бзл.), соответствующее по анализу моно-(2,4-динитрофенилгидразону) **VIII**. Смесь горячих р-ров 70 *мг* **VIII** в 2,3 *мл* C_2H_5OH и 120 *мг* **VI** в 0,5 *мл* конц. HCl и 8 *мл* спирта кипятят 5 мин., получают соединение, т. пл. 169—170° (из сп.), которому приписано строение 1-(3′,4-динитроанилино)-2,6-диметил-3,5-дикарбэтокси-4-фенил-1,4-дигидропиридина. Ю. Волькенштейн

28784. **Гетерогенное бимолекулярное восстановление. II. Прямое ацилирование пиридина и его гомологов и аналогов.** **Бакман, Шисла** (Heterogeneous bimolecular reduction. II. Direct acylation of pyridine and its homologs and analogs. Bachman Bryant G., Schisla R. M.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 11, 1302—1308 (англ.)

Пиридин (**I**), его гомологи и аналоги ацилируются при одновременном действии органич. к-т, их эфиров, N,N-диалкиламидов, или нитрилов и амальгамированных Al, Mg или Be (производные к-т и металлы расположены в порядке убывания активности); при этом из **I** образуются преимущественно 2-пиридилкетоны и в некоторых случаях незначительное кол-во 4-пиридилкетонов. Большое влияние оказывают индивидуальные факторы. Так, при р-ции **I** с $C_6H_5COOC_2H_5$ (**II**) и Al получаются 2-бензоил-(**III**) (выход 24—32%) и 4-бензоил-(**IV**) (выход 6,5—7%)-пиридины и колеблющееся кол-во (3—13%) смеси бензила с бензоином

(Б + Б); с Mg кол-во III снижается до 10%. IV совсем не образуется, а выход Б + Б повышается до 19%; с Be соответствующие цифры равны ~ 8,0 и 46%. С *n*-$ClC_6H_4COOC_2H_5$ и Al выход аналогичных производных составляет 26,4, 0 и 6,9%; с *n*-$NO_2C_6H_4COOC_2H_5$ и Al образуется только 4,4'-*бис*-(карбэтокси)-азобензол, выход 2,1%. Этиловые эфиры коричной и пиколиновой к-т дают в присутствии Al незначительные выходы (7—8%) 2-ацилпроизводных. Этиловые эфиры угольной, муравьиной, щавелевой, малоновой, ацетоуксусной и уксусной к-т не ацилируют I и только частично осмоляются в описанных условиях. *н*-Амил-, 2-этилгексил- и *втор*-бутилацетаты дают незначительный выход (6—13%) продуктов 2- и 4-ацилирования, также как этилпропионат и метилфенилацетат. γ-Пиколин дает с ацетофеноном или II и Al продукт 2-ацилирования с выходом 36 и 33% соответственно; хинолин с II и Al образует также 2-бензоилхинолин, выход 20—29%, и смесь Б + Б, выход 10—12%. Ангидриды к-т реагируют иначе и дают продукты алкилирования, а не ацилирования I. Так при р-ции I с $(CH_3CO)_2O$ и Al или Mg получены 4-этилпиридин, ацетамид, ацетоин и биацетил; фталевый ангидрид и $(C_3H_7CO)_2$ не реагирует в этих условиях. В присутствии Zn р-ция не идет; с Na и $C_6H_5CON(CH_3)_2$ получено немного (3,7%) III, много (50,3%) 4,4'-дипиридила, 13% 2,2'-дипиридила и 11,7% Б + Б. 27 *г* Al, 5 *г* $HgCl_2$ и несколько капель Hg нагревают 2 часа при 100°, добавляют 25 *г* II и 25 *г* I, после начала р-ции к кипящему р-ру приливают по каплям 225 *г* пиридина, затем, в течение 24 час., 425 *г* II, охлажд. р-р выливают в 1 *л* 6 н. NaOH, или отгоняют от реакционной смеси в слабом вакууме пиридин, остаток (~0,4 *л*) выливают в 1,5 *л* петр. эфира, отделяют комплекс, который разлагают 6 н. HCl и извлекают и выделяют продукты р-ции. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 25042. Л. Щукина

28785. **Строение и синтез мускопиридина.** **Биман, Бюхи, Уокер** (The structure and synthesis of muscopyridine. Biemann K., Büchi G., Walker B. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5558—5564 (англ.)

Предложена и подтверждена встречным синтезом ф-ла строения природного мускопиридина (I). Кипячением (22 часа, в атмосфере N_2) циклододеканона с 1,5 моля диэтилового эфира янтарной к-ты в *трет*-C_4H_9OH, содержащем 0,62 моля *трет*-C_4H_9OK, получена β-карбэтокси-β-циклододецилиденпропионовая к-та, выход 84,5%, циклизованная нагреванием (3 часа, 95—98°) с полифосфорной к-той в этиловый эфир бицикло-[10,3,0]-пентадецен-1(12)-он-13-карбоновой-15 к-ты $n^{25}D$ 1,5102; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 147—148,2° (из этилацетата), превращенный гидролизом горячей смесью 50%-ной CH_3COOH и H_2SO_4 (10 : 1) и перегонкой в вакууме в бицикло-[10,3,0]-пентадецен-1(12)-он-13 (II), выход 47%, т. кип. 161,5—163°/3,5 *мм*, т. пл. 27—28,5°, $n^{25}D$ 1,5238; ДНФГ, т. пл. 192—193° (из этилацетата); семикарбазон, т. пл. 215—217° (разл.; из водн. CH_3OH), при восстановлении II по Кижнеру получена смесь олефинов, из которой хроматографированием в петр. эфире на Al_2O_3 выделен продукт с преобладающим содержанием бицикло-[10,3,0]-пентадецена-12 (III), выход 55,2%, т. кип. 112—115°/1,7 *мм*, $n^{25}D$ 1,5021—1,5055, что показано его превращением при действии $Os(OH)_4$ в бицикло-[10,3,0]-пентадекандиол-12,13 (IV), окисленный $(CH_3COO)_4Pb$ в CH_3COOH (11 час., 20°) с 71%-ным выходом в β-(2-кетоциклододекан)-пропионовую к-ту, т. пл. 104,4—105,8° (из водн. ацетона). III превращен по Шмидту в смесь 2,3-(V) и 2,6-(VI)-декаметиленпиридинов, строение которых подтверждено данными УФ- и ИК-спектров, после чего VI окислен в CH_3COOH 30%-ной H_2O_2 (45 час., 80°) в N-окись VI, выход 61%, т. пл. 79—80,5° (при окислении VI $KMnO_4$ в воде образуется дипиколиновая к-та), изомеризованную нагреванием (12 час., 100°) с $(CH_3CO)_2O$ и последующим гидролизом продукта смесью CH_3OH-20%-ный р-р KOH в α-окси-2,6-декаметиленпиридин (VII), выход 80%, т. пл. 88—89° (из петр. эф.), причем образуется незначительное кол-во нерастворимого в петр. эфире в-ва, т. пл. 201—202°, являющегося, вероятно, 3-окси-2,6-декаметиленпиридином. VII окислен CrO_3 в пиридине (14 час., 20°) в α-кето-2,6-декаметиленпиридин (VIII), выход 93%, т. пл. 47—48°, кратковременным метилированием которого CH_3J в горячей смеси C_6H_6-*трет*-C_4H_9OH в присутствии *трет*-C_4H_9OK получен очищ. хроматографированием на Al_2O_3 β-метил-α-окси-2,6-декаметиленпиридин; пикролонат (ПН), т. пл. 113—115° (разл.; из сп.), восстановленный по Кижнеру в (±)-I, выход 71%, $n^{25}D$ 1,5206, d_4^{20} 0,9669; ПН, т. пл. 163—166° (разл.; из сп.), разделением которого в виде соли ди-*n*-толуоил-L-виноградной к-ты в ацетоне получена смесь ($[\alpha]^{25}D$ + 13,3°), состоящая из ~88% (+)-изомера и 12% (—)-изомера. При длительном метилировании VIII (см. выше) избытком CH_3J образуется α-кето-β,β-диметил-2,6-декаметиленпиридин, т. кип. 150—160°/0,36 *мм* (т-ра бани), восстановленный по Кижнеру в β,β-диметил-2,6-декаметиленпиридин, выход 40%, ПН, т. пл. 170—172° (разл.). В качестве модельного синтеза 9,10-окталин превращен по Шмидту в 11-азабицикло-[4,4,1]-ундецен, выход 25%, т. кип. 74—75°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5200, гидрированный в CH_3OH над Pd/C в 11-азабицикло-[4,4,1]-ундекан, 11-бензолсульфонат, т. пл. 171,4—173° (из сп.). Смесь 25 *мл* пиридина, 7,9 ммоля $Os(OH)_4$ и 7,9 ммоля II оставляют на 17 дней в темноте, от р-ра отгоняют р-ритель, остаток смешивают с 50 *мл* C_6H_6-спирт (1 : 1) и смесью 10,3 *г* маннитола, 10,3 *г* KOH, 25 *мл* воды и 50 *мл* спирта, кипятят 7 час., концентрируют до 30 *мл*, продукт извлекают эфиром, хроматографируют в C_6H_6 на Al_2O_3 и вымывают эфиром IV, выход 88%, т. пл. 120—120,8° (из бзл.-петр. эф.). К смеси 325 *мл* $CHCl_3$, 11 *мл* абс. спирта и 16 *мл* конц. H_2SO_4 приливают (50 мин., 50°) р-р 0,047 моля III в 54 *мл* 1,74 н. хлороформного р-ра NH_3, затем в течение 2 час. добавляют в 3 приема 13 *мл* конц. H_2SO_4, выливают при 0° в р-р NaCl, подщелачивают NaOH, от органич. слоя отгоняют р-ритель, остаток перегоняют при 0,5 *мм*, растворяют в 17 *мл* 1-метилнафталина, кипятят 3,5 часа с 1 *г* Pd/C в токе CO_2, разбавляют петр. эфиром, р-р извлекают 20%-ной H_2SO_4, подщелачивают, продукт извлекают петр. эфиром, хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают VI, выход 17,6%, т. кип. 152—158°/3,7 *мм* (т-ра бани), т. пл. 15,5—16,6°, $n^{26}D$ 1,5241; пикрат, т. пл. 165—166° (из сп.); ПН, т. пл. 183—185° (разл.; из сп.), и V, т. кип. 165—175°/3,7 *мм* (т-ра бани), т. пл. 21,8—23,4°, $n^{26}D$ 1,5370; пикрат, т. пл. 154—155° (из сп.). Л. Щукина

28786. **Синтез производных метилпиридина. I. Синтез 4-замещенных производных 3-пиколина. II. Синтез 2-цианметилпиридинов.** **Судзуки** (Syntheses of methylpyridine derivatives. I. Synthesis of 4-substituted 3-picolines. II. Synthesis of 2-cyanomethylpyridines. Suzuki Yasuyuki), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 1, 78—79; 13—15 (англ.)

I. Описаны превращения β-пиколина (I) по схеме: I → N-окись I (II) → 4-хлор-I (III) → 4-циан-I (IV) → 4-карбокси-I (V) → этиловый эфир V (VI). Смесь 16,5 *г* хлоргидрата II, 30 *мл* $CHCl_3$ и 30 *мл* $POCl_3$ кипятят 5 час., выливают в лед, водн. слой подщелачивают Na_2CO_3, отгоняют с паром, дистиллат насыщают NaCl и извлекают эфиром смесь оснований, из которых выделяют III, выход 35,5%, т. кип. 77—80°/30 *мм*; пикрат, т. пл. 152—153° (из CH_3OH), побочные фракции содержат 2-хлор-I и 6-хлор-I. Из III получают IV, выход 42,9%, т. кип. 130—132°/80 *мм*, т. пл. 50—52° (из петр.

эф.); пикрат, т. пл. 154—156° (из CH_3OH). К гриньяровскому р-ру (из 1,73 *г* C_6H_5Br, 2,6 *г* Mg, 50 *мл* абс. эфира и небольшого кол-ва J_2) каплями при ~0° прибавляют р-р 4 *г* **IV** в эфире, размешивают 30 мин. при ~20°, упаривают, прибавляют 50 *мл* безводн. толуола, кипятят 2—3 часа, по охлаждении прибавляют насыщ. р-р NH_4Cl, из органич. слоя извлекают 10%-ной HCl 4-бензоил-I, выход 65%, т. кип. 140—143°/3 *мм*; пикрат, т. пл. 178—180° (из CH_3OH). Смесь 0,5 *г* **IV**, 0,75 *г* NaOH и 30 *мл* 70%-ного спирта нагревают (~100°, 3 часа), отгоняют большую часть спирта, подкисляют 10%-ной HCl, упаривают в вакууме досуха, из остатка извлекают спиртом **V**, выход 51,7%, т. пл. 234—236°. Смесь 1 *г* **V** и 5 *мл* $SOCl_2$ кипятят 1 час, отгоняют избыток $SOCl_2$ в вакууме, остаток кипятят 2 часа с 3 *мл* абс. спирта, упаривают, прибавляют воду, подщелачивают Na_2CO_3 и извлекают эфиром **VI**, выход 75,5%, т. кип. 116—117°/14 *мм*; пикрат, т. пл. 138—140° (из CH_3OH).

II. Из соответствующих 2-хлор- и 4-хлорпиридинов синтезированы 2-цианпиридин (**VII**), 6-метил-**VII** (**VIII**), 5-метил-**VII** (**IX**), 4-метил-**VII** (**X**), 3-метил-**VII** (**XI**), 4,6-диметил-**VII** (**XII**), 3-этил-6-метил-**VII** (**XIII**) и 4-циан-3-этил-6-метилпиридин (**XIV**). К р-ру 9,1 *г* N-окиси 3-этил-4-нитро-6-метилпиридина в 30 *мл* $CHCl_3$ каплями при ~0° прибавляют 17,8 *мл* CH_3COCl, размешивают 30 мин. при 50°, прибавляют каплями при охлаждении 8,8 *мл* PCl_3, размешивают 30 мин. при ~20°, нагревают (60—70°, 1 час) и выделяют 4-хлор-3-этил-6-метилпиридин, выход 67,8%, т. кип. 92—95°/20 *мм*; пикрат, т. пл. 133—134,5° (из сп.). Смесь 5,7 *г* 2-хлорпиридина (**XV**), 6,4 *г* Na_2SO_3 и 70 *мл* воды нагревают (150—160°, 10 час. в автоклаве), обрабатывают эфиром (возвращается 1,14 *г* **XV**), водн. р-р обрабатывают углем, упаривают досуха в вакууме, остаток нагревают с 6,4 *г* KCN, из дистиллата выделяют **VII**, выход 49,7%, т. кип. 114—116°/24 *мм*. Аналогично получают **VIII**—**XIV** (указаны в-во, т-ра нагревания в °C, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C): **VIII**, 170—180, 39, 135—136/38, 69—71 (из петр. эф.-эф.); **IX**, 200—210, 36,8, 135—138/28, 72—74 (из петр. эф.-эф.); **X**, 180—190, 39,1, 145—148/38, 88—89; **XI**, 170—180, 59, 139—142/38, 87—88; **XII**, 200—210, 32,6, 125—130/16, 51—52; **XIII**, 210—220, 49,7, 145—151/32, —; **XIV**, 180—200 (3 часа), 60,6, 107—110/17, —; пикрат, т. пл. 123—124 (из сп.). А. Травин

28787. **Синтезы азотсодержащих гетероциклов. Сообщение XIV. О дальнейших превращениях производных 2-амино- и 2-оксиникотиновой кислоты.** Д о р н о в, Х а м а н н (Über weitere Umsetzungen von 2-Amino- und 2-Oxynicotinsäurederivaten. Synthesen stickstoffhaltiger Heterocyclen. XIV. Mitteilung, D o r n o w A l f r e d, H a h m a n n O t t o), Arch. Pharmazie, 1957, 290/62, № 2, 61—66 (нем.)

При обработке этиловых эфиров 4-метил-6-фенил- (Iа), 6-метил-(Iб) и 4,6-диметил-2-аминоникотиновой к-ты (Iв) CH_3COCl в пиридине получаются ангидро-2-ацетиламиноникотиновые к-ты (**IIа—в**), которые также образуются при нагревании свободных к-т с $(CH_3CO)_2O$. В противоположность соответствующим бензоксазинонам **II** не расщепляются действием воды, NH_3 или гидразингидрата. Для исследования в-в, подавляющих деление клеточных ядер действием $ClCOOC_2H_5$ на амид 2-аминоникотиновой к-ты (**III**), синтезирован 5,7-диоксипиридино-(3′,2′-4,5)-пиримидин (**IV**). Аналогично получены гомологи **IV**. 2,4-диметил-**IV** синтезирован также из **Iв** (к-ты) через промежуточное образование 4,6-диметил-2-уреидоникотиновой к-ты (**V**). Однако попытки циклизации 4,6-диметил-2-тиоуреидоникотиновой к-ты (**VI**) остались безуспешными. Азид 2-окси-6-метилникотиновой к-ты (**VII**, к-та **VIII**) при нагревании переходит в 2-окси-6-метилоксазоло-(4′,5′-2,3)-пиридин (**IX**). К р-ру **Iа—в** в пиридине при ~0° прибавляют избыток CH_3COCl, перемешивают 10 мин., выливают на лед и отделяют **II** [перечисляются **II**, выход в %, т. пл. в °C (из сп.)]: **а**, 50, 103; **б**, 50, 95; **в**, 50, 108. **Iв** с $(CH_3CO)_2O$ (~100°, 2 часа) дает N-ацетил-**Iв**, выход 82%, т. пл. 156° (из сп.). Аналогично получают N-ацетил-**Iб**, выход 96%, т. пл. 101° (из сп.), который при нагревании с $N_2H_4 \cdot H_2O$ отщепляет

IIа R = CH_3, R′ = C_6H_5,
б R = H, R′ = CH_3,
в R = R′ = CH_3

CH_3CO-группу с образованием гидразида **Iб** (к-ты), т. пл. 179—180°. 4 *г* **VIII** и 4 капли конц. H_2SO_4 в 250 *мл* CH_3OH кипятят 3 часа и выделяют метиловый эфир **VIII** (**VIIIа**), выход 70%, т. пл. 162—163°, который получают также из хлорангидрида **VIII** и CH_3OH, выход почти колич. Из **VIIIа** и $N_2H_4 \cdot H_2O$ в CH_3OH (кипячение 4 часа) получают гидразид **VIII**, т. пл. 298° и вторично 365° (из CH_3OH), р-р которого (0,9 *г*) в разб. CH_3COOH при действии 0,37 *г* $NaNO_2$ при ~0° осаждает азид **VIII** в виде тонких иголочек (детонируют при ударе). Азид **VIII** при осторожном нагревании в сухом ксилоле дает **IX**, т. пл. 270—271° (из 30%-ного сп.). Из 3-амино-4,6-диметилпиридина-2 и избытка ClCOOH (~100°, 6 час.) получают 4-метил-**IX**, выход 100%, т. пл. 299—300° (из CH_3OH). **III** и небольшой избыток $ClCOOC_2H_5$ (~100°, 8 час.) дают **IV**, т. пл. 360° (разл.; из лед. CH_3COOH). Аналогично из 4,6-диметил-**III** получают 2,4-диметил-**IV**, выход 90%, т. пл. 342—344° (из лед. CH_3COOH), и из 5,6-диметил-**III** синтезируют 2,3-диметил-**IV**, т. пл. 270—271° (разл.; из лед. CH_3COOH). Из 1 *г* **Iв** (к-ты), 20 *мл* 5%-ной HCl, 1 *г* KCNO (~20°, 24 часа) при подкислении выделяют хлоргидрат **V**, т. пл. 239—240° (из разб. HCl), который (200—210°, 3 часа и экстракция примесей водой) дает 2,4-диметил-**IV**. К 1 *г* **Iв** (к-ты) в 20 *мл* 5%-ной HCl прибавляют 1 *г* NH_4CNS и через 3 часа сильно подкисляют конц. HCl, получают хлоргидрат **VI**, т. пл. 151° (разл.; из разб. HCl). Сообщ. XIII см. РЖХим, 1957, 63527. Б. Д.

28788. **Синтез азотсодержащих гетероциклов. Сообщение XV. О некоторых сульфамидных производных 2-аминоникотиновых кислот.** Д о р н о в, Х а м а н н (Über einige Sulfonamide von 2-Aminonicotinsäuren. Synthesen stickstoffhaltiger Heterocyclen, XV. Mitteilung. D o r n o w A l f r e d, H a h m a n n O t t o), Arch. Pharmazie, 1957, 290/62, № 6, 298—302 (нем.)

Конденсацией этилового эфира 2-аминоникотиновой к-ты (I) с ацетилсульфанилилхлоридом (II) синтезирован этиловый эфир 2-(ацетилсульфаниламидо)-никотиновой к-ты (III), из которого при щел. гидролизе получена 2-(сульфаниламидо)-никотиновая к-та (IV). Аналогичным образом синтезированы замещ. в пиридиновом ядре IV. 2,3 *г* I и 3,2 *г* II суспендируют в 25 *мл* $ClCH_2CH_2Cl$, приливают за 1 час 20 *мл* 10%-ного р-ра $(CH_3)_3N$ в безводн. C_6H_6, нагревают 3 часа при 40—50°, приливают еще 5 *мл* р-ра $(CH_3)_3N$ и нагревают 4 часа при 50°. Р-ритель отгоняют, смолистый остаток несколько раз переосаждают из спирта водой и получают III, выход 60%, т. пл. 229° (из сп.). 2,5 *г* III кипятят 6 час. с 10%-ным р-ром KOH, охлаждают и нейтрализуют разб. HCl; выход IV 65%, т. пл. 226° (из водн.). 7 *г* 6-метил-I конденсируют как выше с 9 *г* II в 60 *мл* $ClCH_2CH_2Cl$ и 48 *мл* р-ра $(CH_3)_3N$ и получают 6-метил-III (V), выход 66%, т. пл. 232° (из сп.). 8 *г* V кипятят 6 час. с 10%-ным р-ром KOH, фильтруют и осаждают разб. HCl N-ацетильное производное 6-метил-IV, выход 72%, т. пл. 242° (из 20%-ного сп.). 6 *г* последнего растворяют в 10%-ном р-ре KOH, кипятят 10 час., охлаждают, отфильтровывают выделившуюся K-соль, растворяют в воде и нейтрализуют р-р разб. HCl; выход 6-метил-IV 79%, т. пл. 255—256° (из 20%-ного сп.). 9,7 *г* 4,6-диметил-I конденсируют с 11,1 *г* II в 70 *мл*

10%-ного р-ра $(CH_3)_3N$ и 75 *мл* $ClCH_2CH_2Cl$ и отфильтровывают выделившийся 4,6-диметил-2-ди-(ацетилсульфанилил)-I (**VI**), выход 8,5%, т. пл. 270° (после промывки спиртом). Из фильтрата от **VI** удаляют р-рители, смолистый остаток извлекают 50%-ным спиртом и получают 4,6-диметил-**III** (**VII**), выход 72%, т. пл. 161° (из сп.). При нагревании **VI**, как и **VII**, с 10%-ным р-ром KOH после нейтр-ции разб. HCl выделяется 4,6-диметил-IV, выход 91%, т. пл. 170° (из воды). Из 18 *г* Na-производного оксиметиленметилэтилкетона в эфире действием разб. H_2SO_4 выделяют кетон, эфирный р-р сушат, отгоняют эфир, к остатку прибавляют $HN{=}C(OC_2H_5)CH_2COOC_2H_5$ (из 47 *г* хлоргидрата) и нагревают 20 час. на кипящей бане, получают 5,6-диметил-**I** (**VIII**), выход 50—60%, т. пл. 124° (из сп.). Для идентификации **VIII** гидролизуют нагреванием с конц. HCl (3 часа) в соответствующую к-ту, т. пл. 348—350° (из воды). При диазотировании этой к-ты с последующим кипячением образовалась 2-окси-5,6-диметилникотиновая к-та, т. пл. 302—303° (из воды), которая затем была превращена в 5,6-диметилпиридон-2, т. пл. 204—206° (из воды). 9,7 *г* **VIII** конденсируют как выше с 11,1 *г* II, по окончании р-ции прибавляют 100 *мл* воды, извлекают эфиром и эфирный р-р немедленно отделяют. Через ~30 мин. начинает выделяться 5,6-диметил-III (IX), выход 87%, т. пл. 212—213° (из сп.). 10 *г* **IX** кипятят 10 час. с 10%-ным р-ром KOH, по охлаждении приливают воду до растворения выделившейся K-соли и прибавлением разб. HCl осаждают 5,6-диметил-IV, выход 90%, т. пл. 229° (из 80%-ного сп.). При гидролизе **III, V, VI, VII** и **IX** действием HCl (к-ты) образуются соответствующие 2-аминоникотиновые к-ты. 0,34 *г* амида 2-(ацетилсульфаниламидо)-5,6,7,8-тетрагидрохинолинкарбоновой-3 к-ты (получение к-ты см. РЖХим, 1956, 3893) нагревают 2 часа на кипящей бане с 3 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, выделившуюся Na-соль отделяют, растворяют в воде и нейтрализуют р-р, получают 0,1 *г* 2-(сульфаниламидо)-5,6,7,8-тетрагидрохинолинкарбоновой-3 к-ты (X), т. пл. 240—241°. IV и ее замещ. в пиридиновом ядре производные по своему бактериостатич. действию оказались мало активными, а X вдвое слабее 6-сульфаниламидо-2,4-диметилпиримидина.

Г. Браз

28789. **Исследование продуктов взаимодействия эпихлоргидрина с ароматическими аминами. II. 1,2,3,4-тетрагидро-3-окси-7,8-бензохинолин.** Ворожцов Н. Н. мл., Куткевичус С. И., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 9, 2521—2525

Исследованы некоторые р-ции 1,2,3,4-тетрагидро-3-окси-7,8-бензохинолина (I), т. пл. 151,9—152,2° (из C_6H_5Cl); хлоргидрат (ХГ), т. пл. 245°, получающегося с 48%-ным выходом нагреванием (8 час., 135—145°) нафтиламина-1 с эпихлоргидрином в C_6H_6Cl. I дает с 1 молем C_6H_5COCl в пиридине O-бензоильное производное, т. пл. 124,7—125° (из CH_3OH); ХГ, т. пл. 172,7—173,6° (из CH_3OH); с избытком C_6H_5COCl образуется O,N-дибензоильное производное, т. пл. 148,7—149,5° (из сп.). $C_6H_5CH_2Cl$ бензилирует I в щел. среде в ХГ 3-бензилокси-1,2,3,4-тетрагидро-7,8-бензохинолина, т. пл. 180,4° (разл.; из сп.); N-бензоат, т. пл. 104,6—105° (из CH_3OH). При нагревании I с фенолятом Al и циклогексаноном в толуоле получен 3-окси-7,8-бензохинолин (II), т. пл. 209,1—209,5° (из CH_3OH); ХГ (моногидрат). т. пл. 265,5° (из сп.); пикрат, т. пл. 241,8—242,3° (из сп.); бензоат (III), т. пл. 123,1—123,3° (из CH_3OH); ХГ III, т. пл. 178°. II получен также дегидрированием I фенолом в присутствии скелетного Ni. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 25136.

Д. Витковский

28790. **Получение некоторых N,N′-*бис*-(4-хинальдил)-α,ω-диаминоалканов как возможных трипаноцидных веществ.** Шок (The preparation of some N′N-*bis*-(4-quinaldyl)-α,ω-diaminoalkanes as potential trypanocides. Schock R. U.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 7, 1672—1675 (англ.)

Взаимодействием 6-замещ. 4-хлор-(I) или 4-метокси-хинальдинов (II) с α,ω-диаминоалканами синтезирован ряд N,N′-*бис*-(4-хинальдил)-α,ω-диаминоалканов (III). Синтез I осуществлен по схеме: *n*-$RC_6H_4NH_2$ (IV) + CH_3COCH_2COOR' (V) → *n*-$RC_6H_4NHC(CH_3){=}CHCOOR'$ (VI) → 6-замещ. 4-оксихинальдины (VII) → I. Смесь 3,55 моля свежеперегнанного IV [$R = N(CH_3)_2$], 3,55 моля V ($R' = CH_3$), 2 *мл* конц. HCl и 1 *л* C_6H_6 кипятят 16 час. в приборе с водоотделителем и после отделения 71 *мл* воды отгоняют C_6H_6, получают VI [$R = N(CH_3)_2$, $R' = CH_3$] (**VIa**), выход 79%, т. пл. 85—86° (из C_6H_{12} или ацетона-C_6H_{12}). Аналогично получают следующие VI (указаны R, R′, выход в %, т. пл. в °C): CN, CH_3, 85, 124—125; $N(CH_3)COCH_3$, CH_3, 76, 106—107; COOH, C_2H_5, 71, 172—173. К 1,7 *л* теплоносителя (Даутерм А) прибавляют при ~250° 426 *г* **VIa**, отделяют по охлаждении осадок и промывают ацетоном, получают **VII** с $(CH_3)_2N$-группой в положении 6 (**VIIa**), выход 83%, т. пл. 303—305°. Аналогично получают следующие VII (указан заместитель в положении 6, выход в %, т. пл. в °C): $NHCOCH_3$, 85, 300: OCH_3, 63, —: NO_2, 70, > 300; CN, 72, 297—298; $N(CH_3)COCH_3$, 44, 360 (разл.); $COOC_2H_5$, —; 260—261; COOH, 50, > 300; Cl, 53, > 300. К 256 *г* **VIIa** прибавляют 512 *мл* $POCl_3$, оставляют на 1 час и обрабатывают 300; OCH_3, 63, —; NO_2, 70, > 300; CN, 72, 297—298; группой в положении 6 (**Ia**, основание), из которого при обработке NH_4OH выделяют **Ia**, выход 89%, т. пл. 92—93° (из CH_3OH). Аналогично получают следующие I (указаны заместитель в положении 6, выход в %, т. пл. в °C): $NHCOCH_3$, 75, 215—216; OCH_3, 83, 97—98; NO_2, 92, 142—143; CN, 60, 141—142; $COOC_2H_5$, 95, 113—114; Cl, 78, 84—85. Известным методом (см. J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 4065) получены следующие II (указаны заместитель в положении 6, выход в %, т. пл. в °C): $NHCOCH_3$ (**IIa**), 83, 231—232; OCH_3, 66, 93—94; NO_2, 51, 195—196; CN, 84, 178,5—179,5; $COOC_2H_5$, 59, 126—127. Смесь 0,1 моля **Ia**, 0,05 моля 72%-ного 1,6-диаминогексана (**VIII**) и 20 *г* фенола (**IX**) нагревают 4 часа при 150—160° и выливают в 400 *мл* ацетона, фильтруют, осадок (31,2 *г*) суспендируют в 800 *мл* горячей воды, прибавляют конц. HCl до растворения, обрабатывают углем и подщелачивают 40%-ным р-ром до pH 1—2; получают дихлоргидрат N,N′-*бис*-(6′-диметиламино-4′-хинальдил)-1,6-диаминогексана, выход 90%. Смесь 0,2 моля **IIa**, 0,1 моля 70%-ного **VIII** и 46 *г* **IX** кипятят 2 часа, отгоняют летучие составные части (до 160° в бане), остаток выливают в смесь 200 *мл* спирта и 20 *мл* конц. HCl, разбавляют ацетоном до 700—800 *мл*, фильтруют и осадок кипятят 4 часа со смесью 150 *мл* конц. HCl и 300 *мл* воды; получают дихлоргидрат N,N′-*бис*-(6′-амино-4′-хинальдил)-1,6-диаминогексана, выход 76%. Описанными методами синтезированы дихлоргидраты следующих **III** (указаны число CH_2-групп в цепочке алкана, заместители в положениях 6 и 6′, выход в %): 2, NH_2, 65; 3, NH_2, 65; 4, NH_2, 79; 5, NH_2, 43; 7, NH_2, 39, 8, NH_2, 69; 9, NH_2, 29; 10, NH_2, 57; 11, NH_2, 51; 12, NH_2, 50; 4, $N(CH_3)_2$, 61; 7, $N(CH_3)_2$, 61, 8, $N(CH_3)_2$, 42; 9, $N(CH_3)_2$, 54; 10, $N(CH_3)_2$, 95; 4, OCH_3, 72; 6, OCH_3, 77; 7, OCH_3, 43; 8, OCH_3, 80; 9, OCH_3, 88; 10, OCH_3, 66; 6, Cl, 68; 6, NO_2, 43. При испытании на мышах, зараженных *T. gambiense*, большинство III обладает трипаноцидным действием. Наиболее активны в-ва с 5—8 CH_2-группами в цепочке алкана.

Л. Яхонтов

28791. **Новый метод синтеза кинуреновой кислоты.** Накадзима (Nakajima Shinji), Сэйкагаку, J. Japan. Biochem. Soc., 1957, 29, № 2, 129—130 (японск.)

4-оксихинальдин (I) конденсируют с бензальдегидом

и полученный 4-окси-2-стирилхинолин (II) окисляют $KMnO_4$. Получают 4-оксихинальдиновую к-ту [кинуреновую к-ту (III)] — продукт метаболизма триптофана. 3 *г* I, 2,4 *г* C_6H_5CHO и 2,5 *г* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 6 час. при 150—160°. Получают II, выход 78%, т. пл. 103° (из разб. сп.). Окисляют 3 *г* II в 20 *мл* C_5H_5N, 4 *мл* воды, 4,4 *г* $KMnO_4$ 2 часа при 18—20°. Получают III, выход 72%, т. пл. 285° (из CH_3OH). Н. Швецов

28792. **Синтез некоторых гидрированных фенантридинов.** **Номура** (**Nomura Tetuo**), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 3, 270—274 (японск.; рез. англ.)

Частично гидрированные фенантридины (ФЕ) синтезированы по способу Бишлера — Напиральского и Пикте — Шпенглера из 2-арилциклогексиламинов и их N-ацильных производных. N-2-*n*-метоксифенилциклогексил-5-бромпентанамид (I) при действии $POCl_3$ дает ФЕ (II), который превращается в соль хинолизиния (III). При X = J III после гидрирования и метилирования дает йодметилат 11-метокси-1,2,3,4,4а,6,7,8,9,13б-декагидро-9аН-дибензо-[ас]-хинолизиния (IV). Из 2-*n*-метоксифенилциклогексиламина (V) с ангидридами 3-алкилглутаровых к-т получают N-(2-*n*-метоксифенилциклогексил)-3-алкилглутарамовые к-ты $C_{18}H_{24}O_4NR$, где $R = C_3H_7$ (VI) и $R = C_2H_5$ (VII). 9,5 *г* N-(2-фенилциклогексил)-ацетамида нагревают 30 мин. при 120° с 19 *мл* $POCl_3$. После отгонки $POCl_3$ и обработки 10%-ным NH_4OH через пикрат выделяют в-во (VIII), выход 50,6%, т. пл. 42—43° (из бзн.); пикрат, т. пл. 162—163°

II, VIII, X, XI   III

II R′ = H, R″ = OCH_3, R‴ = $CH_2(CH_2)_2CH_2Br$; VIII R′ = R″ = H, R‴ = CH_3; X R′ = CH_3O, R″ = H, R‴ = CH_3; XI R′ = H, R″ = = CH_3O, R‴ = $ClCH_2$

(разл.; из сп.); 3,5-динитробензоат, т. пл. 177—178° (разл.; из сп.). При дегидрировании 1,5 *г* VIII 3 *г* Se получают 1,3 *г* 6-метилфенантридина (выделяют через хлоргидрат). Восстанавливают оксим 2-*м*-метоксифенилциклогексанона-2 Na в спирте, получают 2-(*м*-метоксифенил)-циклогексиламин; хлоргидрат, т. пл. 196—198°, который ацилируют $(CH_3CO)_2O$ и получают N-(2-*м*-метоксифенилциклогексил)-ацетамид (IX), т. пл. 114—115° (из бзл.). Из IX получают в-во (X); хлоргидрат, т. пл. 119—120° (бзл., сп.), в тех же условиях, что и VIII. Оксим *n*-метоксифенилциклогексанона восстанавливают Na в спирте, получают V, выход 80%, т. пл. 92—93° (из бзн.); хлоргидрат, т. пл. 269—270° (из бзл., сп.); N-ацетопроизводное, т. пл. 128—129° (из разб. сп.). Из V с $ClCH_2COCl$ по Шоттен — Бауману получают N-(2-*n*-метоксифенилциклогексил) - 2 - хлорацетамид, т. пл. 109—110° (из разб. сп.), 1,5 *г* которого нагревают 1 час с 3 *г* $POCl_3$ и 1 *г* P_2O_5 в 30 *мл* $C_6H_5CH_3$ при 120°, добавляют 1 *г* P_2O_5 и нагревают еще 3,5 часа. После отгонки $POCl_3$ и обработки 5%-ной HCl получают хлоргидрат в-ва (XI), т. пл. 202—203° (разл.; из сп.). 5 *г* 2-фенилциклогексиламина, 5 *г* метилаля и 3 *г* конц. HCl нагревают 5,5 часа при 100°, получают 2,8 *г* хлоргидрата 1,2,3,4,4а,5,6,10б-октагидрофенантридина в виде смеси изомеров, которую разделяют перекристаллизацией из спирта. а-Изомер, т. пл. 86,5—87,5° (из петр. эф.); хлоргидрат, т. пл. 232—233°; пикрат, т. пл. 172—173° (из сп.); N-бензоильное производное, т. пл. 140—141° (из разб. сп.); N-*o*-нитробензоильное, т. пл. 145—146° (из сп.). б-Изомер, хлоргидрат, т. пл. 193—194° (из сп.), основание — масло, N-бензоильное производное, т. пл. 117—118° (из разб. сп.), N-*o*-нитробензоильное, т. пл. 171—173° (из сп.). Из 6,5 *г* V и 10 *г* 5-бромпентаноилхлорида по Шоттен — Бауману получают 3,5 *г* I, т. пл. 125—127° (из сп.). 2 *г* I нагревают 10 час. с 7 *мл* $POCl_3$ в 20 *мл* $C_6H_5CH_3$ при 120° и добавляют петр. эфир, выпавшее масло в водн. р-ре подкисляют HCl (к-той) и обрабатывают KJ, получают 0,3 *г* III, X = J, т. пл. 232—233° (из сп.). Гидрируют 50 *мг* III, X = J, в спирте над Pt из PtO_2, после отгонки спирта подщелачивают NH_4OH, экстрагируют эфиром и после отгонки эфира 3 часа метилируют $(CH_3O)_2SO_2$, затем обрабатывают KJ, получают IV, т. пл. 275° (разл.; из сп.). Р-р 6 *г* V в 50 *мл* C_6H_6 кипятят 5 час. с 4,6 *г* ангидрида 3-пропилглутаровой к-ты, получают 10 *г* смеси изомеров VI. а-Изомер, т. пл. 189—190° (из сп.), этиловый эфир (C_2H_5OH, HCl-газ), т. пл. 113—115°; б-изомер, т. пл. 159—160° (из сп.); этиловый эфир, т. пл. 118—119°. Аналогично получают VII; а-изомер, т. пл. 180—181 (из сп.); этиловый эфир, т. пл. 125—126°; б-изомер, т. пл. 158—161° (из сп.); этиловый эфир, т. пл. 98—99°.

Н. Швецов

28793. **ω-Галоидметилпиридины, -хинолины и -изохинолины. Часть VI. Соединения, родственные 1,2-ди-(2-хинолил)-этилену.** **Барфут, Хаммик, Морган, Ро** (ω-Halogenomethyl-pyridines, quinolines, and -isoquinolines. Part VI. Compounds related to 1:2-Di-2′-quinolylethylene. **Barfoot I. M. C., Hammick D. L. l., Morgan E. D., Roe A. M.**), J. Chem. Soc., 1957, April, 1533—1536 (англ.)

Синтезированы 1,2-ди-(хинолил-2′)-ацетилен (I); 1,2-дибром-(II), 1-хлор-(III) и 1-бром-1,2-ди-(хинолил-2′)-этилены (IV); 1,1,2-трихлор-(V) и 1,1,2-трибром-1,2-ди-(хинолил-2′)-этаны (VI). Галоидирование этиленового радикала приводит к относительному уменьшению стабильности *транс*-изомеров и увеличению стабильности *цис*-изомеров; в ряду *транс*-изомеров стабильность изменяется следующим образом: 1,2-ди-(хинолил-2′)-этилен (VII) > III > IV > 1,2-дихлор-1,2-ди-(хинолил-2′)-этилен (VIII) > II. В частности *транс*-II менее стабилен, чем *цис*-II, что, вероятно, обусловлено стерич. влиянием атомов галоида: в *транс*-II ни одно из ядер не копланарно с этиленовой связью, в *цис*-II одно из них может быть сопряжено с этой связью. При каталитич. гидрировании *цис*-II, *транс*-II или I единственным продуктом р-ции является *транс*-VII. Измерены дипольные моменты *транс*-VII (1,60 *D*), *транс*-VIII (1,54 *D*), *цис*-VIII (4,87 *D*), *транс*-II (1,36 *D*) и *цис*-II (4,68 *D*). Р-р 20 *г* ωωω-трибромхинальдина в 40 *мл* C_5H_5N прибавляют за 1 час к кипящей смеси 60 *мл* C_5H_5N и 10 *г* Cu-бронзы, кипятят 30 мин., охлаждают, разбавляют 1 *л* воды, оставляют на 12 час., осадок отделяют, высушивают и извлекают смесью C_6H_6-CCl_4 (1 : 1), р-р хроматографируют на Al_2O_3, получают *цис*-II, выход 28%, т. пл. 142—143° (из бзн.), и I, выход 40%, т. пл. 179—180°. При дегалоидировании *транс*-II 25 мин. получают I выход 52%, аналогично из *транс*-VIII через 60 мин. получают 38% I. В такой же р-ции с *цис*-II через 60 мин. возвращают 68% неизмененного в-ва и через 1080 мин. получают 34% I; с *цис*-VIII через 60 мин. возвращают 50% неизмененного в-ва. 0,2 *г* Cu-бронзы постепенно прибавляют к 0,34 *г* 1,2-дибром-1,2-ди-(хинолил-2′)-этана, т. пл. 172—173° (см. Walker и др., J. Organ. Chem., 1951, 16, 1805), в 20 *мл* C_5H_5N постепенно прибавляют 0,2 *г* Cu-бронзы и кипятят 3 часа, получают *транс*-VII, выход 69%, т. пл. 192—193° (из бзн.); дихлоргидрат, т. пл. 249—250° (разл.; из воды). Р-р 2 *г* I в 100 *мл* 2 н. HCl кипятят 6 мин., р-р выливают в 2 н. NH_4OH, осадок растворяют в C_6H_6-CCl_4 (1 : 1) и хроматографируют на Al_2O_3, получают III, т. пл. 110° (из бзн.); дипикрат, т. пл. 235—236° (из CH_3OH). Аналогично из 1,5 *г* I получают 1,3 *г* IV, т. пл. 115—116° (из бзн.); дипикрат, т. пл. 211—212° (из CH_3OH). Р-р 0,5 *г* III в 100 *мл* CCl_4 обрабатывают при кипении Cl_2 30 мин., получают 0,2 *г* V, т. пл. 138—

139°, затвердевает и вновь плавится при 187—190° (из водн. ацетона). Аналогично получают VI, т. пл. 150—151° (разл.; из водн. ацетона). Приведены $\lambda_{макс}$ УФ-спектров III и IV. Часть V см. РЖХим, 1956, 9817.

А. Гуревич

28794. **Синтезы циклических азотистых соединений из аминокислот. I. Синтезы изохинолина и его производных из *dl*-фенилаланина.** Муракоси (Murakoshi Isamu), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 10, 1139—1142 (японск., рез. англ.)

Смесь *dl*-$C_6H_5CH_2CH(NH_2)COOH$ и спирт. р-ра HCl (газ) нагревают 3—4 часа при ~100°, получают *dl*-$C_6H_5CH_2CH(NH_2)COOC_2H_5 \cdot HCl$ (I), выход 95%, т. пл. 125°. Кипячением I с HCOOH и небольшим кол-вом $(CH_3CO)_2O$ получают *dl*-$C_6H_5CH_2CH(NHCOR)COOC_2H_5$ (II, R = H). Из I и $(CH_3CO)_2O$ получают II ($R = CH_3$), выход 95%, т. пл. 68°. Из I и RCOCl получают следующие II (указаны R, т. пл. в °С): C_6H_5, 96; $C_6H_5CH_2$, —; *n*-$CH_3OC_6H_4CH_2$, —; 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3CH_2$, —; *n*-$O_2NC_6H_4CH_2$, 134—135; пиридил-2, —. Аналогично получают *dl*-3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3CH_2CH(NHCOCH_2C_6H_5)COOC_2H_5$, т. пл. 88—89°. К 20 *мл* 85%-ной H_3PO_4 при т-ре < 80° прибавляют 30 *г* PCl_5, нагревают 1,5—2 часа при ~100°, прибавляют 15—20 *мл* $POCl_3$, нагревают еще 2 часа; 6—7 *мл* этой смеси и 0,5 *г* II ($R = CH_3$) нагревают 1—1,5 часа при 100° и 2,5—3 часа при 160—170°, выливают в 150—200 *мл* ледяной воды, подщелачивают NaOH и извлекают эфиром; из эфирного р-ра выделяют пикрат 1-метилизохинолина, выход 0,32 *г*, т. пл. 230—231° (разл.); основание, т. кип. 125—128°/8 *мм*. Аналогично получают следующие производные изохинолина (указаны радикал в положении I, выход в %, т. пл. в °С, т. пл. пикрата в °С): H, 3, —, 223 (разл.); C_6H_5, 25, —, 164 (разл.); $C_6H_5CH_2$, 50, 56, 184 (разл.). При р-ции выделяются HCl (газ) и CO.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 5, 3601. K. Kitsuta

28795. **О новом аспекте дигидроизохинолинов, замещенных в положении 1. Их характер внутренних кетиминов. Часть I.** Гардан (Sur un aspect nouveau des dihydroisoquinoléines substituées en I. Leur caractère de cétimines internes (I[re] partie). Gardent Jean), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 10, 1260—1270 (франц.)

Исследовано действие NH_2OH (I) на 3,4-дигидроизохинолины, замещ. в положении 1 (II). При этом получаются продукты присоединения, условно названные псевдооксимами (ПО) II (III). Последние легко гидролизуются с регенерацией исходных II. Присоединение I происходит только в тех случаях, когда II содержат в положении 1 ароматич., но не алифатич. радикал. Исключение составляет II [R = 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$, $R' = C_2H_5$], не реагирующий с I. II ($R = C_6H_5$-CH=CH, $R' = C_2H_5$) (IIа) присоединяет I на холоду по C=C-связи стирильной группы, как видно из того, что при нагревании полученного соединения происходит распад на $C_6H_5CH{=}NOH$ и II ($R = CH_3$, $R' = C_2H_5$) (IIб). $C_6H_5CH{=}CHCONHCH_2C_6H_3(OC_2H_5)_2$-3,4 не реагирует с I. Йодэтилаты (ЙЭ) дают при р-ции с I $N_{(2)}$-этил-III и лишь из ЙЭ II (R = пиридил-3, $R' = C_2H_5$) (IIв — основание) не удалось получить соответствующего N$_{(2)}$-этил-III. При бекмановской перегруппировке (БП) действием H_3PO_4, полученного из II ($R = C_6H_5$, $R' = C_2H_5$) (IIг), соответствующего ПО (IIIа), образовались анилин (IV) и 6,7-диэтокси-3,4-дигидроизокарбостирил (V), а также небольшое кол-во 1-фенил-6 (или 7)-окси-7 (или -6)-этокси-3,4-дигидроизохинолина (VI). $N_{(2)}$-этил-IIIа (VII) при БП дал 2-$(C_2H_5NHCH_2CH_2)$-4,5-$(OC_2H_5)_2C_6H_2CONHC_6H_5 \cdot H_2O$ (VIII) с нерезкой т. пл. 55—60° [хлоргидрат (ХГ), т. пл. 203—204° (из CH_3OH-эф.)], из которого при кипячении со спирт. KOH образовались IV и N-этил-V, т. пл. 92° (из воды). Как оказалось, VII способен давать ЙЭ. Так как это трудно совместить с первоначально приписанной VII ф-лой, в которой азотистый цикл разомкнут (РЖХим, 1956, 74952), сделано допущение, что VII находится в равновесии с этой своей открытой формой. При действии щелочи на ЙЭ VII образуется 2-$(C_6H_5C{=}NOH)$-4,5-$(C_2H_5O)_2C_6H_2CH_2CH_2N{=}(C_2H_5)_2$ (IX). БП IX приводит к 2-$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2$-4,5-$(C_2H_5O)_2C_6H_2CONHC_6H_5$ (X), распадающемуся при действии щелочи на IV и 2-$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2$-4,5-$(C_2H_5O)_2$-C_6H_2COOH (XI). Йодметилат (ЙМ) IIг реагирует с I, образуя $N_{(2)}$-метил-IIIа (XII), который способен давать ЙМ. При действии щелочи ЙМ XII регенерирует XII, а при нагревании превращается в ЙМ IIг. Таким образом, в принятых условиях $N_{(2)}$-метил-III, в отличие от $N_{(2)}$-этил-III не размыкают цикла. При БП III (R = пиридил-3, $R' = C_2H_5$) (IIIб) удалось выделить только IIв. $N_{(2)}$-этил-III ($R = C_6H_{13}$, $R' = C_2H_5$) (XIII) при БП дал 2-$(C_2H_5NHCH_2CH_2)$-4,5-$(C_2H_5O)_2C_6H_2CONH$-$(CH_2)_5CH_3$ (XIV) и 2-$(C_2H_5NHCH_2CH_2)$-4,5-$(C_2H_5O)_2C_6H_2$-$NHCO(CH_2)_5CH_3$ (XV). Попытка присоединить I к 1-фенил-6,7-диэтоксиизохинолину (XVI) не удалась. ЙЭ 1-фенилдигидронoргармана (XVII — основание) при действии I превращается в ПО $N_{(2)}$-этил-XVII, т. пл. 183° (из сп.). При р-ции ЙЭ II с C_6H_5COCl (XVIII) в щел. среде во всех случаях азотистый цикл размыкается и образуются 2-RCO-4,5-$(R'O)_2C_6H_2CH_2CH_2N(C_2H_5)$-$COC_6H_5$ (XIX). Из сказанного о р-циях II, происходящих по $C_{(1)}$, следует, что II в известной мере проявляют свойства кетопроизводных. IIг (т. пл. 79°; ХГ, т. пл. 220°) нагревают (~95°, 30 мин.) с 2 *г* ХГ I в 5 *мл* пиридина, подщелачивают NH_4OH и получают IIIа, выход 90—95%, т. пл. 193°. 2 *г* IIIа нагревают (~95°, 1,5 часа) с 10 *мл* конц. H_3PO_4 (из 39,5 *г* P_2O_5 и 100 *г* 85%-ной H_3PO_4, кипячение 3 часа), подщелачивают NH_4OH и извлекают эфиром IIг и VI, т. пл. 190°; ХГ, т. пл. 233—235° (из CH_3OH-эф.). Из водн. части р-ра после отгонки с паром IV выделяют V, т. пл. 135°; ХГ, т. пл. 165—170° (нерезко). Для доказательства строения V синтезирован конденсацией 3,4-$(C_2H_5O)_2C_6H_3CH_2CH_2NH_2$ с $ClCOOC_2H_5$ в ксилоле с последующей циклизацией действием $POCl_3$. 4 *г* IIг растворяют в миним. кол-ве ацетона, прибавляют 5 *мл* C_2H_5J и через 48 час. прибавлением эфира выделяют ЙЭ IIг, выход 90—95%, т. пл. 185—187°. 2 *г* ЙЭ IIг растворяют в воде, подщелачивают NH_4OH и прибавляют водн. р-р I (из 2 *г* ХГ I); выход VII 95%, т-ра плавления (в отличие от т-ры плавления, указанной ранее, см. ссылку выше) 134—135° (стойкая форма, из р-ра Na_2CO_3); ХГ, т. пл. 210—212° (из CH_3OH-эф.). ЙЭ VII (получен, как указано для ЙЭ IIг), т. пл. 180—181°, растворяют в воде, подщелачивают р-ром Na_2CO_3 или NaOH и отделяют IX, т. пл. 134° (из эф.). БП IX приводит к X, т. пл. 76—77°; ХГ, т. пл. 212—213°. X омылен 20%-ным р-ром KOH в $C_5H_{11}OH$ и полученный XI выделен в виде ХГ, т. пл. 186—188° (из CH_3OH-эф.). ЙМ IIг, т. пл. 231—233°, при действии р-ра NaOH дает соответствующий оксиметилат, т. пл. 110—111°. XII, т. пл. 135° (стойкая форма), синтезируют аналогично VII. К XII прибавляют избыток CH_3J и через 10 мин. упаривают в вакууме; получают ЙМ XII, т. пл. 170—173° (из CH_3OH-эф.). Подщелачивают р-р 0,5 *г* ЙЭ IIг в воде, прибавляют 0,3 *г* XVIII и через 24 часа отделяют XIX ($R = C_6H_5$, $R' = C_2H_5$), выход колич., т. пл. 112—113° (из водн. сп.); оксим, т. пл. 173—174° (из сп.). II [R = 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$, $R' = C_2H_5$], т. пл. 99—100°,

дает ЙЭ, выход 92%, т. пл. 223—225°, из которого получен $N_{(2)}$-этил-III [R = 3,4-$(CH_3O)_2$, R' = C_2H_5], выход колич., т. пл. 133°. Последний при действии **XVIII** дает XIX [R = 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$, R' = C_2H_5], т. пл. 95—97° (из бзл.-эф.); оксим, т. пл. 180° (из сп.). III [R = 3,4-$(C_2H_5O)_2C_6H_3$, R' = C_2H_5], т. пл. 84—85°, нагревают 5 час. при ~95° с ХГ I в пиридине и получают III [R = 3,4-$(C_2H_5O)_2C_6H_3$, R' = C_2H_5] (IIIв), т. пл. 143—144° (из сп.). Из ЙЭ IIIв, т. пл. 224—226°, синтезирован $N_{(2)}$-этил-IIIв, т. пл. 85° (нерезко). Конденсацией *n*-$NO_2C_6H_4COCl$ с 3,4-$(C_2H_5O)_2C_6H_3CH_2CH_2NH_2$ в присутствии Na_2CO_3 получают *n*-$NO_2C_6H_4CONHCH_2CH_2C_6H_3$-$(OC_2H_5)_2$-3,4, т. пл. 135°, который циклизуют кипячением с $POCl_3$ в C_6H_6 (1 час), выход II (R = *n*-$NO_2C_6H_4$, R' = C_2H_5) (IIд) 82%, т. пл. 140°; ХГ, т. пл. 196—199°. При кипячении (8 час.) 1 *г* IIд в 5 *мл* C_6H_6 с 3 *мл* C_2H_5J получают ЙЭ IIд, выход 60%, т. пл. 239—241°. Действием XVIII на ЙЭ IIд получают **XIX** (R = *n*-NO_2-C_6H_4, R' = C_2H_5), т. пл. 146° (из сп.); оксим, т. пл. 143—144° (из сп.). IIд превращен в III (R = *n*-NO_2-C_6H_4, R' = C_2H_5), т. пл. 188—189° (из сп.). Из 3,5-$(NO_2)_2$-C_6H_3COCl и 3,4-$(C_2H_5O)_2C_6H_3CH_2CH_2NH_2$ в пиридине синтезируют 3,4-$(C_2H_5O)_2C_6H_3CH_2CH_2NHCOC_6H_3(NO_2)_2$-3,4, т. пл. 129° (из сп.), и циклизуют кипячением с $POCl_3$ в C_6H_6; выход II [R = 3,4-$(NO_2)_2C_6H_3$, R' = C_2H_5] 70%, т. пл. 151—152° (из сп.); ХГ, т. пл. 192—195°. III [R = 3,4-$(NO_2)_2C_6H_3$, R' = C_2H_5], т. пл. 212°. 3-метил-II (R = C_6H_5, R' = CH_3) (**XX**), т. пл. 69—70° (ХГ, т. пл. 207—208°), превращен в 3-метил-III (R = C_6H_5, R' = CH_3) (**XXI**) аналогично IIг (нагревание 5 час.), т. пл. 191—192° (из сп.). БП **XXI** приводит к образованию IV и 3-метил-6,7-диметоксидигидроизокарбостирила (**XXII**), т. пл. 188°. ЙЭ **XX**, полученный кипячением (7 час.) основания с C_2H_5J в C_6H_6, выход 90%, дает с почти колич. выходом $N_{(2)}$-этил-XXI, т. пл. ~80° (нерезко), из которого при БП получен 2-[$CH_3CH(NHC_2H_5)CH_2$]-4,5-$(CH_3O)_2C_6H_2CONHC_6H_5$ (**XXIII**), т. пл. 129°; ХГ, т. пл. 221—223°. При нагревании с 20%-ным спирт. KOH **XXIII** дает N-этил-XXII. Действием **XVIII** на ЙЭ **XX** с последующей обработкой образовавшегося **XIX** при помощи ХГ I в пиридине (~95°, 8 час.) получают 2-[$C_6H_5CON(C_2H_5)CH$-$(CH_3)CH_2$]-4,5-$(CH_3O)_2C_6H_2C(=NOH)C_6H_5$, т. пл. 186°. 14,8 *г* энантовой к-ты и 23,8 *г* 3,4-$(C_2H_5O)_2C_6H_3CH_2CH_2$-$NH_2$ кипятят 3 часа в 30 *мл* ксилола с отделением образующейся воды, прибавлением петр. эфира выделяют 3,4-$(C_2H_5O)_2C_6H_3CH_2CH_2NHCO(CH_2)_5CH_3$, выход 90%, т. пл. 73°, и циклизуют кипячением с $POCl_3$ в C_6H_6. Выход II (R = C_6H_{13}, R' = C_2H_5) 95%, т. пл. 49,5° (из бзл.-петр. эф.); ХГ, т. пл. 147—148; ЙЭ, выход 92%, т. пл. 150—152°. **XIII**, т. пл. 87—90° (нерезко). Образование при БП **XIII** соединений **XIV** и **XV** подтверждено тем, что после гидролиза неочищ. продукта р-ции выделены $C_6H_{13}NH_2$, N-этил-V и 2-(C_2H_5-$NHCH_2CH_2$)-4,5-$(C_2H_5O)_2C_6H_2NH_2$, дибензоильное производное, т. пл. 126—127° (из сп.). **XIX** (R = C_6H_{13}, R' = C_2H_5) — стекловидная масса, не дает кристаллич. оксима. 8,36 *г* 3,4-$(C_2H_5O)_2C_6H_3CH_2CH_2NH_2$ и 7,04 *г* $C_6H_5CH=CHCOOC_2H_5$ кипятят 1 час с р-ром CH_3ONa (из 1,2 *г* Na и 10 *мл* CH_3OH); выход $C_6H_5CH=CHCON$-$HCH_2CH_2C_6H_3(OC_2H_5)_2$-3,4 (**XXIV**) 83%, т. пл. 99° (из сп.). При циклизации **XXIII** кипячением с $POCl_3$ в C_6H_6 IIа выделен в виде ХГ, т. пл. 172—174°; основание быстро изменяется на воздухе. Из 0,4 *г* ХГ IIа в 20 *мл* воды действием 0,4 *г* ХГ I в присутствии 2,5 *г* CH_3COONa на холоду получают 0,1 *г* ХГ продукта присоединения I по C=C-связи, т. пл. 120° (нерезко), основание, т. пл. 100—105° (нерезко). Аналогично **XXIV** синтезируют 3,4-$(C_2H_5O)_2C_6H_3CH_2CH_2NHCOR$, где R = пиридил-3, (**XXV**), выход 82%, т. пл. 91—92° (из бзл.-петр. эф.). 10 *г* **XXV** кипятят 3 часа с 10 *г* $POCl_3$ в толуоле; в отличие от других II ХГ полученного IIв не извлекается $CHCl_3$. Выход IIв 70%, т. пл. 102° (из бзл.-петр. эф.); ди-ЙЭ, т. пл. ~ 195° (нерезко). IIIб, т. пл. 208° (из сп.). 1 *г* II [R = 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_5CO$, R' = CH_3] (IIе) кипятят 4 часа с 2 *мл* C_2H_5J и 10 *мл* C_6H_6 и получают ЙЭ IIе, т. пл. 216—218°. ЙЭ IIе растворяют в воде, прибавляют р-р ХГ I и CH_3COONa и отфильтровывают йодгидрат $N_{(2)}$-этил-III [R = 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3CO$, R' = CH_3], т. пл. 185—187°; основание, т. пл. 133—134°, из которого получают **XIX** [R = 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3CO$, R' = CH_3], т. пл. 145° (из сп.). Для получения **XVI** 3 *г* IIг кипятят 15 мин. в 20 *мл* кариофиллена с 3 *г* S; т-ра плавления **XVI** 109—110° (из сп.); ХГ, т. пл. 204—207°. Г. Браз

28796. Ароматическая циклодегидратация. XXXV. Алкоксильные производные иона акридизиния. Брадшер, Джонс (Aromatic cyclodehydration. XXXV. Alkoxyl derivatives of the acridizinium ion. Bradsher C. K., Jones James H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 6033—6034 (англ.)

Обработкой пиколинового альдегида (I) метоксильными производными бензилбромида (II) в присутствии CH_3OH с последующим нагреванием в конц. HCl получены соли замещ. акридизиния (IIIа R' = OCH_3, X = Cl; **б** R' = OH, X = Br; **в** R = R' = OCH_3, X = ClO_4; **г** R'R'' = OCH_2O, X = Br; **д** RR' = OCH_2O, X = Br; неуказанные R везде H). Циклизация кипящей HBr в случае 3-метокси-II (IIа) приводит к IIIб. Присутствие алкоксильной группы в орто- или параположении к месту циклизации облегчает р-цию. Синтез IIIв и IIIд является модельным для введения алкоксильных групп в положении 9 и 10 протоберберииновых алкалоидов. Смесь 1,8 *г* IIа, 0,9 *г* I в 20 *мл* абс. CH_3OH кипятят 3 часа, добавляют 15 *мл* конц. HCl, кипятят 2 часа, упариванием в вакууме выделяют IIIа, т. пл. 180—182° (из сп.); перхлорат (из IIIа и $HClO_4$), т. пл. 218—219°; пикрат, т. пл. 233°. Аналогично из I и 2,3-метилендиокси-II (IIб) получают IIIд, выход 42%, т. пл. 250—254° (из *изо*-C_3H_7OH-CH_3OH); перхлорат, т. пл. 260—262°; пикрат, т. пл. 248—249°. 1 *г* I и 1,9 *г* IIа в 15 *мл* CH_3OH кипятят 1,5 часа, упаривают в вакууме, остаток кипятят 15 мин. с 15 *мл* 48%-ной HBr и выделяют IIIб, выход 37%, т. пл. 250—252° (из сп.), который получают также из IIIа и 48%-ной HBr (кипячение 3 мин.), выход 60%; перхлорат, т. пл. 263—264°; пикрат, т. пл. 193—195° (из сп.). Аналогично синтезу IIIб (из IIа) из 2,3-диметокси-II выделяют IIIв, выход 75%, т. пл. 198—202°; такой же выход и с конц. HCl (1,5 часа); пикрат, т. пл. 152° (полугидрат, из сп.); трибромид [получен добавлением бромной воды к спирт. р-ру неочищ. III (R = R' = OCH_3, X = Br)], т. пл. 130—133°; 2 *г* 3,4-метилендиокси-II и 1 *г* I в 5 *мл* абс. C_6H_6 нагревают (80°, 3 часа), декантируют, остаток нагревают (~100° 1 час) с 50 *мл* конц. HCl и отфильтровывают IIIг, выход 31%, т. пл. 260—270° (из CH_3OH); пикрат, т. пл. 299—300° (разл.). IIб получают из 2,3-метилендиоксибензилового спирта и PBr_3, выход 98%, т. пл. 62—62,5° (из эф.). Сообщение XXXIV см. РЖХим, 1957, 68840. Б. Дубинин

28797. Синтез 1-(4'-сульфофенил)-3-метилпиразолона-5 из дикетена и 4-сульфофенилгидразина. Левин П. А., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2864—2866

0,02 моля 4-сульфофенилгидразина в 40 *мл* воды размешивают 2 часа с 0,022 моля дикетена при т-ре ⩽ 12°, нагревают 1,5 часа при 60—70° и после охлаждения

отделяют 1-(4′-сульфофенил)-3-метилпиразолон-5, выход 40%. Г. Браз

28798. **Синтез циклогидразина. Пиразолидин из 1,3-диаминопропана.** **Лютрингхаус, Яндер, Шнейдер** (Cyclo-Hydrazinsynthese: Pyrazolidin aus 1,3-Diamino-propan. Lüttringhaus Arthur, Jander Jochen, Schneider Rupert), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 16, 442 (нем.)

В соответствии с механизмом образования гидразина из NH_3 (РЖХим, 1955, 18572; 1956, 57797) и аналогичного синтеза алкилгидразинов из аминов (РЖХим, 1956, 15979, 35808, 57954) 1,3-диаминопропан образует с NaClO (1 моль) пиразолидин (I), вероятно, через радикал $H_2N(CH_2)_3N$. Это доказывается выделением из реакционной смеси пиразолина в виде $C_6H_5SO_2$-производного (II) (выход ~30%, т. пл. 134°), который получен также при дегидрировании I посредством $C_6H_5SO_2Cl$, восстанавливающегося при этом до C_6H_5SH. При кипячении с 48%-ной HBr II гидролизуется до пиразола (идентифицирован по пикрату) и $(C_6H_5S)_2$. Обе последние р-ции наблюдаются и с заведомым I. А. Точилкин

28799. **Реакции производных гидразина. XII. Взаимодействие β-диалкиламинокетонов с гидразином.** **Ершов В. В., Кост А. Н., Терентьев А. П.,** Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 1, 258—261

Взаимодействием хлоргидратов β-диалкиламинокетонов $RCOCHR'CH_2N(R'')_2 \cdot HCl$ (I) с гидразингидратом (РЖХим, 1956, 78166) синтезирован ряд 3-арил-4-алкилпиразолинов $RC{=}NNHCH_2CHR'$ (II); II (R′ = H) хорошо сохраняются под водой, но очень быстро разлагаются на воздухе. К 20 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$, 10 *мл* 40%-ного р-ра NaOH и 25 *мл* CH_3OH прибавляют (1 час) при нагревании р-р 27 *г* хлоргидрата I (R = *n*-C_2H_5O-C_6H_4, R′ = H, R″ = C_2H_5), т. пл. 135—136°, в 50 *мл* CH_3OH, кипятят 1 час, отгоняют (вакуум, N_2) CH_3OH и получают II (R = *n*-$C_2H_5OC_6H_4$, R′ = H), выход 88%, т. пл. 82—85° (промывка водой); N-нитрозопроизводное (НП), т. пл. 142—143° (из CH_3OH). N-бутирильное производное, выход 54%, т. пл. 106,5—107° (из ацетона). Аналогично получены следующие II [перечисляются R, R′, R″ (R,R′ — одинаковые у I и II), т. пл. исходного I в °С, выход II в %, т. пл. II и его НП в °С): *n*-$C_2H_5C_6H_4$, H, C_2H_5, 122, 80, 47—49, 106; N-ацетильное производное, т. пл. 81° (из эф.); 2,5-$(CH_3)_2C_6H_3$, H, C_2H_5, 110—112, 64,1, — (т. кип. 137°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5943), 112; *м*-$O_2NC_6H_4$, H, C_2H_5, 124, 56,9, 112—115, 139; C_6H_5, CH_3, CH_3, 155—157, 87, 109—111, 90 (из водн. сп.); C_6H_5, C_2H_5, CH_3, 142, 73,2, 40—42 (т. кип. 127—129°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5895), 81 (из петр. эф); N-фенилкарбамидное производное, т. пл. 123° (из сп.); *n*-$CH_3C_6H_4$, C_2H_5, CH_3, 179, 63 (т. кип. 140—141°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5290, d_4^{20} 0,9748), —; N-бензоильное производное, т. пл. 103° (из петр. эф.); C_6H_5, C_4H_9, CH_3, 129, 68, 36—38 (т. кип. 150—151°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5689), 68 (из сп.). Сообщение XI см. РЖХим, 1958, 25078. В. Яшунский

28800. **Реакции производных гидразина. XIII. О синтезе пиразолинов реакцией Манниха.** **Кост А. Н., Ершов В. В.,** Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 4, 1072—1075

Описан новый метод синтеза пиразолинов взаимодействием алкиларилкетонов с параформом (I) и солянокислым гидразином (II) по р-ции Манниха, приводящим вначале к β-гидразинокетону, с последующей циклизацией в пиразолин при подщелачивании. Вследствие побочных процессов метод не является препаративным. Исследовано влияние заместителей на выходы 3-арилпиразолинов из β-диалкиламинопропиофенонов (III). 60 *г* ацетофенона (IV), 20 *г* I, 53 *г* $(CH_3)_2NH \cdot HCl$ (V) и 80 *мл* спирта кипятят 2,5 часа, разбавляют водой, промывают эфиром, подщелачивают под слоем эфира 40%-ным р-ром NaOH, в сухую эфирную вытяжку пропускают HCl, выделяют хлоргидрат III (алкил = CH_3) (IIIa), выход 93%, т. пл. 151—153°. Аналогично получают хлоргидраты замещ. IIIa из замещ. IV (перечисляются заместитель IV, выход III в %, т. пл. в °С): *n*-CH_3 (IVa), *n*-CH_3-IIIa (IIIб), 88, 158—159; *n*-OCH_3 (IVб), *n*-OCH_3-IIIa (IIIв), 85, 179; 2,5-$(CH_3)_2$ (IVв), 2,5-$(CH_3)_2$-IIIa (IIIг), 66, 153. 3-фенилпиразолин (VI) получают: А) к 75 *мл* гидразингидрата в присутствии 50 *мл* 40%-ного р-ра NaOH и 100 *мл* CH_3OH прибавляют (45—50°, 1,5 часа) р-р 106,5 *г* IIIa в 250 *мл* CH_3OH, кипятят 40 мин., выделяют VI с выходом 78,3%; Б) IV, I и V в спирте кипятят 2,5 часа, прибавляют CH_3OH и воду и пускают в р-цию с гидразином, выход 70,4%; В) IV, I и II в спирте кипятят 2 часа, подщелачивают 40%-ным р-ром NaOH, выход VI 28%. 3-*n*-толилпиразолин получают аналогично VI по методу А из IIIб (без нагревания) с выходом 72,6% и по методу Б из IVa с выходом 71,8%. 3-*n*-метоксипиразолин получают аналогично из IIIв с выходом 68% и из IVб с выходом 55,3%. 3-(2,5-диметилфенил)-пиразолин получают аналогично VI по методу А из IIIг с выходом 61,1% т. кип. 145—146°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5943, d_4^{20} 1,0658; по методу Б из IVв с выходом 61,7% и по методу В из IVв с выходом 15,1%. Аналогично VI по методу В из 29,6 *г* бутирофенона, I и II получают 1,3 *г* 3-фенил-4-этилпиразолина, т. кип. 129°/5 *мм*; N-нитрозопроизводное, т. пл. 81° (из эф.). Ю. Розанова

28801. **Синтез азацианиновых красителей.** **Дзэнно** (Zenno Nisanao), Нихон сясин гаккай кайси, J. Soc. Scient. Photogr. Japan, 1956, **19**, № 2, 84—90 (японск.; рез. англ.)

Виолуровая к-та (I), 1,3-диметилвиолуровая к-та (II), 2-оксииминоиндандион (III), 1,2-дифенил-3,5-дикето-4-оксиминопиразолидин (IV) и 5-оксииминопсевдогидантоин (V) по р-ции с йодметилатами (ЙМ) и йодэтилатами (ЙЭ) гетероциклов, обладающих реакционноспособной метильной группой (Г-CH_3, где Г — гетероциклич. остаток), дают азаметиновые красители (АЗ) Г-CH_3 + HON=C< → Г=CH—N=C<. Монооксим хинона (VI), монооксим 1,4-нафтохинона (VII), 1-оксим 1,2-нафтохинона (VIII) и 2-оксим 1,2-нафтохинона (IX) (O=C=X=C=NOH) дают с Г-CH_3 азаполиметиленовые, азаметинцианиновые красители (АП) : Г-CH_3 + HON=C=X=C=O + H_3C-Г → Г=CHN=CXC=CH=Г. С аллоксаном (X), хиноном и 5,5-дибромбарбитуровой к-той (XI) Г-CH_3 тоже дают красители (КР) Г—CH=C< с хромофором —N=C—CH=C=. Из N-ацетилизатина (XII) и β-анилида изатина (XIII) с N,N′-дифенил-3,5-дикетопиразолидином (XIV) и Г-CH_3 получают индигоидные красители (ИК). Все реактивы для качеств. определения аминокислот, имеющие группировки —CO—CO—, —CO—CO—CO— и —CO—(CH=CH)$_n$CO—, а также монооксимы подобных в-в реагируют с Г-CH_3, но стойких красителей с циклич. кетометиленами не образуется. Р-р 5 *г* XIV, 1,7 *г* $NaNO_2$ и 0,9 *г* NaOH в 8 *мл* воды подкисляют при 0—5° 10%-ной H_2SO_4, выпадает 4,5 *г* IV, т. пл. 126—127° (из сп.). 3,1 *г* N,N′-диметил-5,5′-дибромбарбитуровой к-ты, 1 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и 0,8 *г* Na_2CO_3 в 8 *мл* воды нагревают 1,5 часа при 100°, получают 1,2 *г*, т. пл. 124—125° (из воды). Смесь 0,2 моля ЙМ или ЙЭ Г-CH_3 и 0,2 моля оксимина нагревают 45 мин. при 100° в 2 *мл* спирта или пиридина с 4—5 каплями пиперидина. Реакционную массу упаривают в вакууме, промывают эфиром и перекристаллизовывают из спирта, получают следующие АЗ [указаны кол-во компонентов в *г*, выход в *г*, т. пл. в °С (разл.), цвет]: 0,47 ЙМ α-николина (XV), 0,35 I, 0,1, 253, красно-оранжевый; 0,50 ЙМ лутидина (XVI), 0,35 I, 0,1, 268, красно-оранжевый; 0,57 ЙМ хинальдигина (XVII)

0,35 I, 0,3, 310, красный; 0,6 ЙЭ хинальдина (**XVIII**), 0,35 I, 0,35, 304, красный; 0,63 ЙМ 6-метоксихинальдина (**XIX**), 0,35 **I**, 0,35, 308, красно-оранжевый; 0,57 **XVII**, 0,40 **II**, 0,2, 300, красный; 0,47 **XV**, 0,35 **III**, низкий, 223, коричневый; 0,57 **XVII**, 0,35 **III**, 0,3, 275, черно-пурпурный; 0,6 **XVIII**, 0,35 **III**, 0,35, 281, черно-пурпурный; 0,69 **XIX**, 0,35 **III**, 0,20, 268, темно-синий; 0,77 **XV**, 0,60 **IV**, 0,1, 239—242, оранжево-желтый; 0,57 **XVII**, 0,60 **IV**, 0,65, 298—299, алый; 0,63 **XIX**, 0,60 **IV**, 0,40, 253, алый; 0,59 **XVII**, 0,3 **V**, 0,25, 219—220, черный. Аналогично из 0,04 моля **VI — IX** и 0,2 моля Г-CH_3 получают АП (компоненты, выход в *г*, т. пл. в ° С, цвет): **XVII**, **VI**, 0,48, 219, черный; **XVII**, **VIII**, 0,6, 205—207,, ярко-зеленый; **XIX**, **VIII**, 0,15, 196, черный; **XVII**, **IX**, 0,55, 203—209, темно-пурпурный; **XVII**, **VII**, 0,6, 246—251, темно-зеленый; **XIX**, **VII**, 0,35, 242, черный. КР получают при нагревании 1 час до 100° по 0,2 моля компонентов в 2 *мл* пиридина (компоненты, выход в *г*, т. пл. в ° С, цвет): **XVII**, **X**, 0,52, > 300, красный; **XVIII**, **X**, 0,55, 275, красно-оранжевый; **XIX**, **X**, 0,45, 281, красно-коричневый; ЙЭ 6-метилхинальдина, **X**, 0,55, 259—261, красный; **XVII**, хинон, 0,4, > 300, черный; **XVIII**, хинон, 0,4, > 300, черный; бромметилат (БМ) хинальдина, **XI**, 0,55, 299—300, алый; бромэтилат хинальдина, **XI**, 0,55, > 300, алый; БМ 6-метоксихинальдина, **XI**, 0,45, > 300, красный. Следующие ИК получают при нагревании 45 мин. по 0,2 моля компонентов с 0,3 *г* CH_3COONa в 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (компоненты, выход в *г*, т. пл. в °С, цвет): **XIV**, **XII**, 0,45, > 300, коричневый; **XVII**, **XII**, 0,4, 276, черный; **XVIII**, **XIII**, 0,4, 277, черный; **XVIII**, **XII**, 0,45, 273, черный; ИМ 6-метилхинальдина, **XII**, 0,3, 240, черный; диметилбарбитуровая к-та (**XX**), **XIII**, 0,25, 266—267, черный. Следующие ИК получают в тех же условиях, что и АЗ: **XX**, **XIII**, 0,25, —, коричневый; **XIV**, **XIII**, 0,35, 253, серый; **XVII**, **XIII**, 0,45, 303—305, черный; **XVIII**, **XIII**, 0,45, 293—296, черный; **XIX**, **XIII**, 0,4, 241, черный. Сплавлением 45 мин. компонентов при 230° получают ИК из **XX**, **XIII**, 0,4, 273, темно-зеленый; **XVII**, **XIII**, 0,5, 300, черный; **XVIII**, **XIII**, —, 254, черный.

Н. Швецов

28802. **Исследование имидазолов. VII. Замещенные 1-(β-фенилэтил)-имидазолы и родственные соединения.** **Каннон, Пауэлл, Джонс** (Studies of imidazoles. VII. Substituted 1-phenethylimidazoles and related compounds. Cannon W. N., Powell C. E., Jones R. G.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 11, 1323—1326 (англ.)

Нагреванием аминов с хлорацеталем получены N-замещ. аминоацетали $RNHCH_2CH(OC_2H_5)_2$ (**I**), которые с HCNS образуют 1-замещ. 2-меркаптоимидазолы RNCH=CHN=CSH (**II**) (цикл). Обессеривание **II** со скелетным Ni приводит к 1-R-имидазолам (**III**), а действие CH_3J к 1-R-2-метилмеркаптоимидазолам (**IV**). При р-ции **II** (R = гомовератрил) (**IIa**) с бромалкилами получены 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3CH_2CH_2NCH{=}CHN{=}CSR$ (**V**) (цикл). Испытание на животных показало, что **IV** (R = гомовератрил) обладает заметной местноанестезирующей и бронхирасширяющей активностями (клинич. испытания не оправдали надежд). **III** [$R = C_6H_5(CH_2)_n$, где n = 1—3] действует на кровяное давление и сердце животных аналогично эфедрину. 3,3 моля NaCN, 3 моля 2,4-дихлорбензилхлорида, 500 *мл* спирта и 500 *мл* воды кипятят 8 час. и выделяют 2,4-дихлорбензилцианид, выход 78%, т. пл. 59—60° (из сп.). Аналогично получают 3,4-дихлорбензилцианид (**VI**), выход 55%, т. пл. 37—37,5°. 1 моль **VI** в эфире восстанавливают 1 молем $LiAlH_4$ (медленное прибавление) и выделяют β-(3,4-дихлорфенил)-этиламин, выход 54%, т. кип. 118—120°/1,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5650; хлоргидрат, т. пл. 169—170° (из сп.-эф.). Аналогично получены β-(*о*-хлорфенил)-этиламин, выход 63%, т. кип. 94—95°/4—5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5483; хлоргидрат, т. пл. 139—140°, и β-(2,4-дихлорфенил)-этиламин, выход 67%, т. кип. 114—120°/3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5639; хлоргидрат, т. пл. 164—165°. 0,6 моля $ClCH_2CH(OC_2H_5)_2$ и 2 моля гомовератриламина нагревают (120°, 24 часа), охлаждают, прибавляют 180 *мл* 50%-ного NaOH и $CHCl_3$ выделяют **I** (R = 3,4-диметоксифенилэтил). Аналогично получают другие **I**. К 0,135 моля **I** (R = *о*-Cl-$C_6H_4CH_2CH_2$) в 125 *мл* спирта прибавляют 0,16 моля KCNS и 0,15 моля 2 н. HCl, нагревают (~100°, 4 часа) с отгонкой спирта, осадок растворяют в 300 *мл* горячей воды, содержащей 5,4 *г* NaOH, осветляют углем и конц. HCl осаждают **II** (R = *о*-$ClC_6H_4CH_2CH_2$). Аналогично получают другие **II**. К 0,05 моля **II** в 250 *мл* теплового спирта прибавляют избыток скелетного Ni кипятят 5 час. и выделяют **III**. К 0,1 молю **II** в 100 *мл* спирта прибавляют 0,15 моля CH_3J (охлаждение), выдерживают (~ 20°, 12 час.), осаждают эфиром йодгидрат **IV**, который обрабатывают р-ром 4 *г* NaOH в 500 *мл* воды, эфиром извлекают **IV**, сушат и сухим HCl осаждают хлоргидрат **IV**. Получены следующие **I—IV** [перечисляются R, выход **I** в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$, выход **II** в %, т. пл. в °С (из сп.), выход **III** в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$, выход хлоргидрата **IV** в %, т. пл. в °С (из сп.-эф.)]: $C_2H_5CH(CH_3)CH_2CHCH_3$, 64,3, 117,—121/10, 1,4289, 53, 82, 65, 91—92/1, 1,4731, 49,5, 152—154; $CH_3(CH_2)_4CHCH_3$, 53, 125—129/10, 1,4283, 45, 75—76, 66 (обессеривание велось $HNO_3 + NaNO_2$), 118—119/3, 1,4705, 81,5, 142—143; $C_6H_5CH_2CHCH_3$, 68,3, 154—159/8, 1,4839, 86,5, 126—126,5, 65,5, 133/1, 1,5535, 86, 164—164,5; *n*-$CH_3OC_6H_4CH_2CH_2$, 77, 170/4, 1,4923, 87,2, 152, 54,5, 158/0,5, 1,5261, 58,5, 158—159; 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3CH_2CH_2$, 62, 190—191/3, 1,5015, 66,4, 171, 60, 195/1 (т. пл. 71—71°), 1,5659, 58, 149—150; *о*-$ClC_6H_4CH_2CH_2$, 53, 130—135/1, 1,5020, 83, 140,5, 58,5, 139—140/1, 1,5689, 64, 128—129; *n*-$ClC_6H_4CH_2CH_2$, 61, 140—145, 1,5, 1,4983, 79, 202—203, 73,7, 159—161/1 (т. пл. 72—72,5°), —, 39,5, 171—172; 2,4-$Cl_2C_6H_3CH_2CH_2$, 46, 160—165/2, 1,5131, 71,5, 179,5—180, 63, 152/0,25, 1,5798, 56, 188; 3,4-$Cl_2C_6H_3CH_2CH_2$, 41,2, 151—152/1, 1,5203, 62, 153—154, 70, 221/1,25, 1,5800, 52, 173,5; $C_6H_5(CH_2)_3$, 73,5, 163/4, 1,4849, 81,5, 113—114, 68, 141/1, 1,5547, 76, 95—96; $(CH_3)_2CHCH_2CH_2$, 75, 100—102/10, 1,4250, 78, 95—96, 70,3, 108/8, 1,4742, 78,5, 130—131; *н*-C_8H_{17}, 73, 97/0,25, 1,4311, 87,5, 57—57,5, 35, 115—117/0,25, 1,4781, 69, 117—118. Кроме того, получены хлоргидраты **IV** (R = циклогексил), выход 76%, т. пл. 166—167°, и хлоргидрат **IV** (R = бензил), выход 82,3%, т. пл. 169—170°. Аналогично **IV**, применяя **IIa** и бромистые алкилы вместо CH_3J, получают хлоргидраты **V** (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °С): *н*-C_3H_7, 70, 117—118; *н*-C_6H_{13}, 72, 108—109; $CH_3CH_2COOCH_2CH_2$, 64, 107—108; $C_6H_5CH_2$, 82, 129—130; $C_6H_5CH(OH)CH_2$, 74, 151—152. Предыдущее сообщение см. J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 1085.

Б. Дубинин

28803. **Бактерицидные соединения. I. Некоторые новые 2,4-диаминопиримидины.** **Роджерс, Линза, Сарет**т (Antiparasitic agents. I. Some New 2,4-diaminopyrimidines. Rogers E. F., Leanza W. J., Sarett L. H.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 11, 1492—1494 (англ.)

Реакцией кетонитрилов RCH(CN)COR′ [**Ia—e**, где **а** R = *n*-ClC_6H_4, R′ = CF_3; **б** R = *n*-ClC_6H_4, R′ = C_2F_5; **в** R = *n*-ClC_6H_4, R′ = $CH(OCH_3)_2$; **г** R = α-фурил, R′ = C_2H_5; **д** R = α-тиенил, R′ = C_2H_5; **е** R = 5-хлор-α-тиенил, R′ = C_2H_5] с эфирным р-ром CH_2N_2 и конденсацией продуктов с гуанидином синтезированы соответствующие 5-R-6-R′-2,4-диаминопиримидины (**IIa—e**), предназначенные для фармакологич. испытаний. **Ia** (т. пл. 95—97°), **Iб** (т. пл. 110—111°) и **Iв** (т. пл. 106—108°) синтезированы с 47—61%-ными выходами

конденсацией *п*-хлорфенилацетонитрила с соответствующими $R'COOC_2H_5$ в присутствии C_2H_5ONa; аналогично получен Iд, выход 55%, т. пл. 90°; Iг легко разлагается и конденсируется с гуанидином в атмосфере N_2. 52 *г* 5-хлор-2-тиенилацетонитрила и 30 *г* C_2H_5-$COOC_2H_5$ (III) нагревают 20 час. при 160—165°, добавляют 30 *г* **III**, продолжают нагревание в течение 20 час., повышая т-ру до 185°, приливают 0,1 *л* эфира, оставляют на 12 час. в холодильнике, отгоняют эфир, нагревают 2 часа при 110—115°/1—2 *мм* и получают **Iе;** если синтез Iе проводят по Клайзену при т-ре от —10 до —20°, получается продукт с т. пл. 110° (из бзл.). Смесь Iа—е с избытком эфирного р-ра CH_2N_2 оставляют на 12 час. при 0—5°, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в спирте, смешивают со спирт. р-ром гуанидина, кипятят 4 часа и отделяют [указаны в-во и т. пл. в °С (из сп.)]: **IIа**, 243—245; **IIб**, 200—201; **IIв**, 264—267; **IIг**, 224—226; **IIд**, 247—248; **IIе**, 240—242. Л. Щукина

28804. Синтез пиримидинов типа пириметамина на основе трехзамещенных изоксазолов. Альмиранте, Бьянки, Цамбони (Sintesi di pirimidine del tipo della pirimetamina a partire da isossazoli trisostituiti. Almirante Luigi, Bianchi Angelo, Zamboni Valentino), Ann. chimica, 1956, **46**, № 9, 623—633 (итал.)

В процессе изучения синтеза аналогов пириметамина, обладающего противомалярийным действием, получены 3-метил-4-фенил-5-аминоизоксазол (I) и 3-метил-4-(2′,4′-дихлорфенил)-5-аминоизоксазол (II). При каталитич. гидрировании I расщепляется связь O—N и образуется α-фенил-β-амино-β′-метилакриламид (**III**); аналогично из 3-этил-4-*п*-хлорфенил-5-аминоизоксазола (**IV**) получен α-(4′-хлорфенил)-β-амино-β′-этилакриламид (V). При действии на **V** $CH_2ClCOCl$ (**VI**) в присутствии $(CH_3)_2NC_6H_5$ образуется 2-дихлорметил-4-окси-5′-(*п*-хлорфенил)-6-этилпиримидин (**VII**); строение VII подтверждено синтезом из дихлорацетамидина (VIII) и этилового эфира α-пропионил-α′-(*п*-хлорфенил)-уксусной к-ты (нагревание в спирте 3 часа). Строение V подтверждено синтезом: действием NH_3 на α-(*п*-хлорфенил)-β-окси-β′-этилакриламид (**IX**), полученный в свою очередь действием конц. H_2SO_4 на α-пропионил-α′-(*п*-хлорфенил)-ацетонитрил. **VII** легко реагирует с $POCl_3$, образуя 2-дихлорметил-4-хлор-5-(*п*-хлорфенил)-6-этилпиримидин (X); при р-ции **VII** с C_2H_5ONa образуется 2-диэтоксиметил-4-окси-5-(*п*-хлорфенил)-6-метилпиримидин (**XI**). Приведены УФ-спектры **IV**, **VII**, **IX** и 3-этил-4-*п*-хлорфенил-5-оксиизоксазола. Приведены данные по ИК-спектрам для α-(2′,4′-дихлорфенил)-α′-ацетилацетонитрила (**XII**), **I**, **IV**, **V**, **VII**, **IX**, α-фенил-β-окси-β′-метилакриламида (**XIII**), 3-метил-4-фенил-5-оксиизоксазола и 3-метил-4-*п*-хлорфенил-5-оксиизоксазола. Смесь 20 *г* 2,4-дихлорбензилцианида и 19 *г* этилацетата добавляют при охлаждении к порошку C_2H_5ONa (из 2,5 *г* Na), на другой день нагревают 2 часа, отгоняют р-рители, выливают в воду, получают **XII**, т. пл. 135—136° (из разб. сп.). При синтезе I (Walter, Schickler, J. prakt. Chem., 1897, **55**, 344) в присутствии CH_3COONa получен побочный продукт $C_{10}H_{10}N_2O$, т. пл. 67—68°. Смесь 3,7 *г* **XII**, 7 *мл* пиридина и 1,2 *г* $HONH_2 \cdot HCl$ оставляют на 12 час., выливают на лед, получают **II**, т. пл. 152—154° (из бзл.). Бензоильное производное (БП) **IV**, т. пл. 120—121° (из метанола); ацетильное производное (АП), т. пл. 57—58° (из метанола). 5 *г* **I** в абс. спирте гидрируют над 0,1 *г* $PtO_2 \cdot H_2O$, получают **III**, т. пл. 164—165° (из разб. метанола); аналогично из **IV** получают **V**, т. пл. 175—176° (из разб. метанола); БП, т. пл. 169—170° (из метанола); АП, т. пл. 194—195° (из разб. метанола). 5 *г* **III** обрабатывают разб. H_2SO_4, получают **XIII**, т. пл. 130—131° (из разб. метанола); аналогично из **V** получают **IX**, т. пл. 152—153° (из сп.); АП, т. пл. 107—108° (из метанола). 4,5 *г* **V** в 40 *мл* $C_2H_4Cl_2$ при 0° обрабатывают 7,3 *г* $(CH_3)_2NC_6H_5$ и 2,95 *мл* **VI**, оставляют на 1 час при 0°, на 5 час. при ~20°, выпаривают в вакууме, обрабатывают разб. метанолом, получают VII, т. пл. 185—186°. 20 *г* хлоргидрата дихлорацетиминового эфира (Англ. пат.. 667971, 1952 г.) в 20 *мл* безводн. спирта при 0° обрабатывают 40 *мл* 10%-ного спирт. NH_3, через 3 часа фильтруют, упаривают в вакууме, растворяют в спирте, пропускают HCl (газ), получают хлоргидрат **VIII**, т. пл. 134—136°. 11,5 *г* **VII** кипятят 1 час с 80 *мл* $POCl_3$, выпаривают в вакууме, обрабатывают льдом, подщелачивают аммиаком, извлекают эфиром, получают **X**, т. пл. 77—78° (из сп.). 3,6 *г* VII и 0,6 *г* Na в 30 *мл* абс. спирта нагревают 16 час. при 160°, выпаривают, обрабатывают разб. HNO_3, извлекают эфиром, получают **XI**, т. пл. 131—132° (из метанола). Л. Яновская

28805. Защитные группы в синтезе несимметричных пиперазинов. Харфенист, Маньян (Protecting groups in the synthesis of unsymmetrical piperazines. Harfenist M., Magnien E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 9, 2215—2216 (англ.)

Изучены различные методы удаления защищающей группы R одного из двух атомов N пиперазина

$\overline{CH_2CH_2N(R)CH_2CH_2N}^+(R')R'''X^-$ (I) для получения четвертичных солей монозамещ. пиперазинов I (R = H). В качестве R исследованы C_2H_5OOC-, CH_3CO-, ON- и H_2NCO-группы. C_2H_5OOC-группа может быть удалена кипячением I с 6 н. HCl (2—3 дня) или нагреванием со щелочью. Однако при таком кислотном гидролизе (Г) у I ($R = C_2H_5OOC$, $R' = CH_2C_6H_5$, $R'' = CH_3$, X = Cl) отщепляется также и $R' = CH_2C_6H_5$. При кислотном декарбэтоксилировании I ($R = C_2H_5OOC$, $R' = CH_2C{\equiv}CH$, $R'' = CH_3$, X = Cl) получен продукт, содержащий примеси с низким содержанием галоида. Г I ($R = C_2H_5OOC$) действием оснований дает I (R = H) с хорошими выходами. Применение защитной CH_3CO-группы и кислотного Г авторы считают наиболее подходящими. Основной Г с применением $Ba(OH)_2$ пригоден для устойчивых в щелочах и растворимых в них соединений. Для удаления NO-группы каталитич. гидрогенолизом в присутствии скелетного Ni ограничений не найдено ввиду более легкой восстанавливаемости NO-группы по сравнению с другими функциональными группами. Однако при этом продукт гидрирования содержит много Ni^{2+}, который отделяют действием диметилглиоксима. Удаление NO-группы возможно также при применении соединений, необратимо связывающих освобождающуюся при гидролизе HNO_2, напр., I ($R = NH_2CO$); выходы I (R = H) — колич. Скорость Г I ($R = NH_2CO$) по сравнению со скоростью р-ции с I (R = NO) очень мала. Этот метод требует приготовления как I (R = NO), так и I ($R = NH_2CO$), но он пригоден для соединений, реагирующих с HNO_2 со скоростью, соизмеримой со скоростью р-ции I (R = NO) с I ($R = NH_2CO$). При взаимодействии 10 *г* I ($R = C_2H_5OOC$, $R' = CH_2C{\equiv}CH$, $R'' = CH_3$, J = Br) с 295 *мл* 0,4 н. $Ba(OH)_2$ (50°, 5 час.) Г проходит на 86—100%. При кипячении с 0,35 н. $Ba(OH)_2$ (27 мин.) Г проходит на 70% [дополнительное кипячение (80 мин.) не изменяет степени гидролиа]. Щел. р-р, полученный при Г с 0,35 н. $Ba(OH)_2$, насыщают CO_2, нагревают в токе N_2 (100°), $BaCO_3$ отфильтровывают, фильтрат упаривают в вакууме, остаток растворяют в абс. спирте, добавляют равный объем ацетона, охлаждают и добавляют р-р 9 *г* 30%-ной HBr (к-та) в CH_3COOH и затем эфир. Получают 1,5 *г* бромгидрата I (R = H, $R' = CH_2C{\equiv}CH$, $R'' = CH_3$, X = Br), т. пл. 177—180° (разл.; из сп.-ацетон-эф.). При 50° получены такие же результаты. Взаимодействием последнего с суспензией AgCl в CH_3OH, содержащим HCl, получают

I (R = H, R′ = $CH_2C{\equiv}CH$, R″ = CH_3, X = Cl), хлоргидрат, т. пл. 171—172°. Р-р 0,05 молей I (R = NO, R′ = $CH_2C_6H_5$, R″ = CH_3, X = Cl) в 50 *мл* CH_3OH гидрируют в приборе Парра в присутствии ~4 *г* скелетного Ni (вес сухого катализатора) (2,8 *ст*, 28°, 3,5 часа), фильтруют, добавляют небольшой избыток диметилглиоксима, фильтрат упаривают в вакууме, остаток перекристаллизовывают из смеси спирт-эфира и превращают в хлоргидрат. I (R = H, R′ = $CH_2C_6H_5$, R″ = CH_3, X = Cl), выход 7,2 *г*, т. пл. 116° (моногидрат из абс. сп.-бзл.-эф.). Высушиванием (0,01 *мм*, 20°, 2 часа) получают безводн. в-во, т. пл. 172—175°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 14520. Р. Окунев

28806. **Исследование феназинов. XV. Расщепление феназинового кольца. 1. Хиноксалиндикарбоновая-2,3 кислота.** Йосика, Отомасу (Studies on phenazines. XV. The ring cleavage of phenazine. (1). 2,3-quinoxalinedicarboxylic acid. Yosioka Itiro, Otomasu Hirotaka), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 3, 277—279 (англ.)

При окислении феназина (I) $KMnO_4$ в щел. р-ре получается хиноксалиндикарбоновая-2,3 к-та (II) с выходом 70% и небольшое кол-во кислого в-ва, нерастворимого в CH_3OH, т. пл. > 340°, $\lambda_{макс}$ (0,1 н. NaOH) 288 *мμ* (lg ε 0,425), которое образуется также при окислении 1- и 2-метокси-I с выходом 45 и 24% соответственно. Исходя из II, получен метиловый эфир хиноксалинкарбоновой-2 к-ты (III, к-та IV), превращенный в амид и гидразид IV (IVa, б), а также в хиноксалингидроксамовую-2 к-ту (V). При испытании против *M. tuberculosis* $H_{37}Rv$ IVa, б и V показали некоторую активность. 1,5 *г* ангидрида II в 4 *мл* абс. CH_3OH кипятят 4 часа и получают 1,2 *г* полуэфира II, т. пл. 151° (разл.; из CH_3OH), который при 150—160° в вакууме дает 1 *г* III, т. пл. 111—112° (возгонка). III и CH_3OH, насыщ. NH_3 (~ 20°, 12 час.), дают IVa, т. пл. 200° (из CH_3OH). 0,5 *г* III в 10 *мл* CH_3OH и 4 *мл* 60%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ (кипячение 2 часа) образуют IVб, т. пл. 208° (из 60%-ного CH_3OH). NH_2OH (из $NH_2OH \cdot HCl$ и CH_3ONa) и III в CH_3OH кипятят 30 мин., отгоняют CH_3OH и получают V, т. пл. 190° (разл.; из CH_3OH). Сообщение XIV см. РЖХим, 1958, 25194. Б. Дубинин

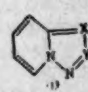
28807. **Хиноксалины и родственные соединения. Часть III. Некоторые 2-замещенные хиноксалины.** Чизман (Quinoxalines and related compounds. Part III. Some 2-substituted quinoxa lines. Cheeseman G. W. H.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3236—3239 (англ.)

Реакцией *н*-бутилового эфира глиоксиловой к-ты (I) с *о*-фенилендиамином (II) синтезирован 2-оксихиноксалин (III), превращенный действием $POCl_3$ с 95%-ным выходом в 2-хлорхиноксалин (IV), т. кип. 100°/1,4 *мм*, т. пл. 49—49,5°, из которого нагреванием с соответствующими аминами получены 2-метиламино-(Va), 2-диметиламино-(Vб), 2-бензиламино-(Vв), 2-морфолино-(Vг) и 2-пиперидино-(Vд)-хиноксалины. 2-меркаптохиноксалин, синтезированный из IV (см. часть II, РЖХим, 1956, 29028), метилирован CH_3J в щел. р-ре в 2-метилтиохиноксалин (VI), выход 75%, т. кип. 134°/1 *мм*, т. пл. 46—47° (из петр. эф.), пикрат, т. пл. 127—128° (из сп.), причем выделено также в-во неустановленного строения, т. пл. 176—178° (из бал.). При окислении VI H_2O_2 в CH_3COOH при 20° получены 2-метилсульфонилхиноксалин (VII), его N-оксид (VIII) и 2,3-диоксихиноксалин (IX); при 55° (25 час.) образуется с 36%-ным выходом только VIII, получающийся также при окислении H_2O_2 VII, который при нагревании (15 мин., 95°) с 2 н. р-ром NaOH дает III; из VIII при аналогичной р-ции образуется 4-оксид III, выход 97%, т. пл. 274—275° (разл.), т. возг. 210°/0,5 *мм*, превращающийся при действии CH_3J и щелочи в 1,2-дигидро-1-метил-2-кетохиноксалиноксид-4, т. пл. 210—211° (из CH_3OH), т. возг. 200°/0,5 *мм*. Взаимодействием IV с CH_3ONa синтезирован 2-метоксихиноксалин, выход 90%, т. кип. 101—102°/1,5 *мм*, т. пл. 31,5—33° (из петр. эф.). Р-цией I с 1 ммолем N-метил-*о*-фенилендиамина в 3 н. р-ре CH_3COOH (16 час., 20°, затем 1 час, 95°, после чего р-р доводят до pH 4, извлекают $CHCl_3$ и хроматографируют на Al_2O_3) получены 1,2-дигидро-1-метил-2-кетохиноксалин, выход 30%, т. пл. 122—123° и неидентифицированное в-во, т. пл. 234—236° (из бзл.). К р-ру I, полученному из 0,4 моля *н*-бутилового эфира виннокаменной к-ты, 0,4 моля метапериодата и 1,2 *л* воды добавляют 0,8 моля II в 0,4 *л* горячей воды и на следующий день отделяют III, выход 86%, т. пл. 267—269° (из сп.). 0,1 моля IV и 60 *г* спирт. 33%-ного р-ра NH_2CH_3 нагревают 7 час. при 150°, отгоняют р-ритель, смешивают с водой и получают Va, выход 95%, т. пл. 129—131° (из бзл.). Аналогично получают [указаны в-во, выход в % и т. пл. в °C (из петр. эф.)]: Vб, 99, 94—95 и (без р-рителя); Vв, 70, 73—75; Vг, 100, 87—89; Vд, 100, 62—63. 0.05 моля VI в 50 *мл* CH_3COOH и 25 *мл* 30%-ной H_2O_2 оставляют на 2 дня, выливают в 0,5 *л* воды, продукт кипятят с 0,1 *л* C_6H_6, отделяют IX, выход 1,8 *г*, т. пл. > 300° (из CH_3COOH), идентифицируемый в виде 2,3-дихлорхиноксалина, т. пл. 151—153°; бензольный р-р упаривают досуха, извлекают циклогексаном VII, выход 53%, т. пл. 126—127° (из циклогексана), а в остатке получают VIII, выход 0,65 *г*, т. пл. 191—194 (из бал.). Л. Щукина

28808. **Гетероциклические системы, родственные пирроколину. Часть II. Получение полиазаинденов дегидрирующей циклизацией.** Бауэр, Рамидж. **Часть III. Ультрафиолетовые спектры поглощения некоторых полиазаинденов.** Бауэр (Heterocyclic systems related to pyrrocoline. Part II. The preparation of polyazaindenes by dehydrogenative cyclisations. Bower J. D., Ramage G. R. Part III. The ultraviolet absorption of some polyazaindenes. Bower J. D.), J. Chem. Soc., 1957, Nov., 4506—4510; 4510—4513 (англ.)

II. Производные пиридина RC(R′)=NNH$_2$ (I), RNHC(R′)=NH (II) и RCH$_2$CH(R′)NH$_2$ (III), где R — пиридил-2, при действии $K_3Fe(CN)_6$ или $Pb(CH_3COO)_4$ циклизуются в 1,2,7a-(IV), 1,3,3a-триазаиндены (V) и 1,7a-диазаиндены (VI) соответственно. IV легко образуют йодметилаты и комплексные соединения с $AgNO_3$ (1 : 1). В отличие от IV и V при образовании VI из молекулы III удаляются 4 атома H. Вероятно, здесь циклизация идет с образованием дигидросоединения, которое затем дегидрируется. Другой возможный механизм р-ции — образование промежуточного имина — был отвергнут, так как имин $RCH_2C(C_6H_5)$=NH не замыкается в условиях р-ции.

IV X = CR′, Y = N
V X = N, Y = CR′
VI X = CH, Y = CR′



5 *г* пиридинальдегида-2 (VII) и 10 *мл* 90%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ (90—100°, 30 мин.) дают 4,3 *г* I, где R′ = H (Ia), т. кип. 127°/5 *мм*, в остатке от перегонки альдазин (RCH=N—)$_2$, т. пл. 152° (из сп.). Из Ia и C_6H_5NCS в кипящем C_6H_6 получают 4-фенилтиосемикарбазон VII, т. пл. 191—192°. 5 *г* метилпиридил-2-кетона и 8 *мл* 100%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ (90—100°, 2,5 часа) дают 5,5 *г* I, где R′ = CH_3 (Iб), т. пл. 77—78° (из бал.-петр. эф.); 4-фенилтиосемикарбазон кетона, т. пл. 178—179° (из сп.). 5,7 *г* Ia, 33,5 *г* $K_3Fe(CN)_6$ и 8,6 *г* $NaHCO_3$ в 220 *мл* воды нагревают (90—100°, 45 мин.), отделяют 1,6 *г* азина, к фильтрату прибавляют 20 *мл* 30%-ного NaOH и $CHCl_3$ извлекают IV, где R′ = H (IVa), выход 51%, т. кип. 142—147°/7 *мм*, т. пл. 39—40° (хроматография в 1%-ном CH_3OH в C_6H_6 на Al_2O_3 и возгонка при

110°/4 *мм*); йодметилат, т. пл. 176° (из C_3H_7OH); **IVа**·$AgNO_3$, т. пл. 136° (разл.; из разб. HNO_3). Аналогично из 3,5 *г* **Iб** получают 0,1 *г* $[RC(CH_3)=N—]_2$, т. пл. 54° (из водн. CH_3OH), и из фильтрата **IV**, где R' = CH_3 (**IVб**), выход 79%, т. кип. 116—120°/2 *мм*, т. пл. 84—85° (из бзл.-петр. эф. и возгонка при 100°/2 *мм*); **IVб**·$AgNO_3$, т. пл. 195° (разл.; из воды). 7,5 *г* $AlCl_3$ прибавляют к 4,7 *г* 2-аминопиридина и 3,3 *г* CH_3CN после р-ции нагревают (200°, 15 мин.), разлагают водой и эфиром выделяют **II**, где R' = CH_3 (**IIа**), выход 44%, т. кип. 126—127°/3 *мм*, т. пл. 67—68° (хроматография и возгонка при 80°/2 *мм*); пикрат, т. пл. 188—189° (из CH_3OH); производное с C_6H_5NCS, т. пл. 134° (из бзл.). Аналогично II, где R' = C_6H_5 (**IIб**) (Oxley и др., J. Chem. Soc., 1947, 1110), из *n*-толунитрила синтезирован II (R' = *n*-толил), выход 53%, т. пл. 127° (из петр. эф.). 2,2 *г* **IIа** и 7,4 *г* $Pb(CH_3COO)_4$ в 25 *мл* C_6H_6 кипятят 30 мин., промывают 30%-ным NaOH и выделяют **V** (R' = CH_3), выход 78%, т. кип. 137°/32 *мм*, т. пл. 49—50° (возгонка при 70°/3 *мм*); пикрат, т. пл. 177—178° (из CH_3OH). 1,97 *г* **IIб** и 4,4 *г* $Pb(CH_3COO)_4$ в 15 *мл* CH_3COOH (кипячение 10 мин. и выливание в воду) дают 1,25 *г* **V** (R' = C_6H_5), т. пл. 141° (возгонка при 150°/2 *мм* и хроматография); пикрат, т. пл. 168° (из сп.). Аналогично получают **V** (R' = *n*-толил), выход 60%, т. пл. 173° (из водн. сп.). К кипящей смеси 7,5 *г* оксима 2-фенацилпиридина, 15 *г* Zn и 200 *мл* CH_3OH прибавляют (5 мин.) 30 *мл* конц. HCl, кипятят 10 мин. и выделяют 4,5 *г* **III** (R' = C_6H_5), т. кип. 160°/2 *мм*; пикрат, т. пл. 148° (из CH_3OH); бензоильное производное, т. пл. 148° (из лигр.). 142 *г* $K_3Fe(CN)_6$, 36,5 *г* $NaHCO_3$ и 12,8 *г* **III** (R' = H) в 435 *мл* воды нагревают (90—100°, 4 часа), щелочью и $CHCl_3$ выделяют 2,6 *г* **VI**, где R' = H (**VIа**), т. кип. 108°/25 *мм* (хроматография в C_6H_6 на Al_2O_3); пикрат, т. пл. 151° (разл.; из сп.). **VIа** при окислении $KMnO_4$ дает пиразолкарбоновую-3 к-ту, что доказывает его строение. Из 1,5 *г* (R' = C_6H_5) аналогично **VIа** (без NaOH и $CHCl_3$) получают 1,3 *г* **VI** (R' = C_6H_5), т. пл. 109° (из водн. CH_3OH).

III. Описан улучшенный метод получения 1,3а-диазаиндена (пиримидазола) (**VIII**) и 1,2,3а-триазаиндена (**IX**) и синтезирован 3-метил-**IX** (**IXа**). Строение всех **IV—IX** подтверждено изучением их УФ-спектров поглощения (УФС). Рассмотрение **IV—IX**, как азапроизводных пирроколина (**X**), показывает ясную связь между УФС и числом и положением атомов N. Замена CH-групп в положении 2 у **X** (образование 2,3а-диазаиндена) вызывает слабый гипсохромный сдвиг трех $\lambda_{макс}$, значительно больший эффект возникает при замене в положении 1 или 3. Эффект усиливается с введением новых атомов N (у 1,2,3,3а-тетраазаиндена два $\lambda_{макс}$ с большей длиной волны сливаются в один). Строение 2-фенил-**VIII**, описанного Чичибабиным (Ber., 1926, 59, 2048), подтверждено его УФС. 4,65 *г* 2,3-дигидро-**VIII** (Bremer, Liebigs Ann. Chem., 1936, 521, 286), 31,9 *г* $K_3Fe(CN)_6$ и 8,2 *г* $NaHCO_3$ в 125 *мл* воды нагревают (90—100°, 30 мин.), щелочью в $CHCl_3$ выделяют **VIII**, т. кип. 114—115/3 *мм*, который очищают пропусканием в C_6H_6 (1% спирта) через Al_2O_3, выход 60%, т. кип. 109°/2 *мм*; пикрат, т. пл. 205° (из сп.); йодметилат, т. пл. 207° (из C_3H_7OH). **IX** получают ранее описанным методом (Fargher, Fusness, J. Chem. Soc., 1915, 688), только перегонку производят после удаления избытка HCOOH, выход 81%, т. кип. 218°/6 *мм*, т. пл. 36° (гидрат; из влажного бзл.). 2 *г* 2-пиридилгидразина в 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 5 час., отгоняют в вакууме, обрабатывают остаток 30%-ным NaOH и $CHCl_3$, экстрагируют **IXа**, т. пл. 134° (из бзл.); тригидрат, т. пл. 56° (из воды); пикрат, т. пл. 239—241° (из ацетона). Йодметилат **IXа** (т. пл. 243—244° (из ацетона)) при кипячении с *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$ в CH_3OH, содержащим немного пиперидина, образует 3-*n*-диметиламиностирил-2-метил-1,2,3а-триазаинденйодид, т. пл. 269° (из CH_3OH). Часть I см. РЖХим, 1956, 16102.

Б. Дубинин

28809. Синтезы в ряду 1,5-дифенилбиспидинона-9 и 1,5-дифенилбиспидинола-9. Кьяварелли, Сеттимь, Магальянис-Алвис (Sintesi nella serie dell 1-5-difenil-bispidin-9-one e dell 1-5-difenil-bispidin-9-olo. Chiavarelli Stefano, Settimj Guido, Magalhães Alves Herbert), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 2, 109—119 (итал.)

Взаимодействием 1,3-дифенилпропанона-1 (**I**) или 1,3-ди-(2-R-3-R'-4-R''-фенил)-пропанонов-2 (**IIа—д**, где **а** R = R' = H, R'' = CH_3; **б** R = CH_3O, R' = R'' = H; **в** R = R' = H, R'' = CH_3O; **г** R = H, R' = R'' = CH_3O; **д** R = R' = H, R'' = Cl) с CH_2O и ацетатами соответствующих алкиламинов синтезированы фармакологически интересные 1,5-дифенил- (**IIIа—г**) и 1,5-диарил-(**IVа—д**)-3,7-диалкилбиспидиноны-9. **IIIа—в**, 1,5-дифенил-3,7-диметил- и 1,5-дифенилбиспидиноны-9 восстановлены кипящим эфирно-бензольным (1 : 1) р-ром $LiAlH_4$ или H_2 в присутствии скелетного Ni в спирте в [в скобках указаны т. пл. в °С (из сп.)] 3,7-диэтил-(**V**) (116—117), 3,7-диизопропил- (130), 3,7-ди-*н*-бутил-[74—75; хлоргидрат, 194—195 (из ацетона)] и 3,7-диметил-(135—136)-1,5-дифенилбиспидолы-9 и 1,5-дифенилбиспидол-9 (273—274). Исходные **IIа—д** получены нагреванием в вакууме Pb-солей соответствующих арилуксусных к-т. Некоторые из синтезированных в-в обладают значительным обезболивающим действием. Водн. взвесь 60 *г* *n*-$CH_3C_6H_4CH_2COOH$ нейтрализуют NH_3, добавляют рассчитанное кол-во р-ра $(CH_3COO)_2Pb$, образующуюся соль отделяют, нагревают в вакууме и получают **IIа**, выход 17,4 *г*, т. кип. 155—175°/3 *мм*, т. пл. 52—53° (из разб. сп.). Аналогично получают [здесь и далее указаны в-во и т. пл. в °С (из сп.)]: **IIб**, 50; **IIв**, 84—86; **IIг**, 99—101, и **IIд**, 95—96 (из лигр.), или 80 *г* *n*-$ClC_6H_4CH_2COOH$, 80 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 4 *г* CH_3COOH нагревают 2 часа при 150° и перегоняют **IIд**, выход 8,5 *г*. Смесь 0,1 моля **I**, 0,4 моля параформальдегида, 0,2 моля ацетата этиламина и 80 *мл* абс. спирта кипятят 4 часа и отделяют продукт или подщелачивают разб. р-ром NaOH и отделяют **IIIа**, выход 20,5 *г*,

III R = R' = R'' = H, а R''' = C_2H_5, б R''' = $CH(CH_3)_2$, в R''' = *н*C_4H_9, г R''' = $CH_2CH_2C_6H_5$; **IVа — д** R''' = H; R, R', R'' см. **IIа — д**

т. пл. 138—139° (из сп.). Аналогично из **I** и ацетатов NH_2R''' или **IIа—д** и CH_3COONH_4 получают **IIIб**, 178—179; **IIIв**, 81—84; **IIIг**, 117—118; **IVа**, 196—197 (из петр. эф.); **IVб**, 240—242; **IVв**, 216—217; **IVг**, 153—155; **IVд**, 238—240. Получены йодметилаты **IIIа**, т. пл. 193—194° (из ацетона), и 1,5-дифенил-3,7-диметилбиспидинона-9, т. пл. 203—205° (из разб. сп.). Приведены кривые ИК-спектров **IIIа** и **V** в CS_2.

Д. Витковский

28810. Реакции некоторых 1,4-дикарбонильных систем с гидразином. Мосби (The reactions of some 1 : 4-dicarbonyl systems with hydrazine. Mosby W. L.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 3997—4003 (англ.)

При взаимодействии 3,4-диацетилгександиона-2,5 (**I**) с 1 молем $N_2H_4 \cdot H_2O$ (**II**) получен 3-(3,5-диметилпиразолил-4)-пентандион-2,4 (**III**), в то время как с 2 молями **II** образуется 3,5,3',5'-тетраметилдипиразолил-4 (**IV**), который также может быть получен при действии **II** на **III**. Строение **III** и **IV** доказано сравнением их УФ-спектров со спектрами **I** и 3,5-диметилпиразола. Для **IV** получены диацетильное (**V**) и дибензоильное (**VI**) производные, что доказывает наличие в его молекуле двух NH-групп. При обработке

3,4-диацетил-2,5-диметилфурана (VII) 1 молем II получен 1,4,5,7-тетраметилфуро-[3,4-d]-пиридазин (VIII), ИК-спектр которого указывает на отсутствие в его молекуле СО-групп. При действии II на VIII выделен 6-амино-1,4,5,7-тетраметилпирроло -[3,4-d] - пиридазин)

VIII X = O, IX X = NNH_2, X X = NH, XII X = $NNHCOC_6H_5$

(IX), который образуется также при действии на VII 2 молей II. УФ-спектры VIII и IX сходны, но не подобны, что подтверждает ф-лу IX. Из IX не удалось получить кристаллич. ацильных производных. Деаминирование IX с помощью HNO_2 привело к 1,4,5,7-тетраметилпирроло-[3,4-d]-пиридазину (X). При взаимодействии I с бензоилгидразином получен 3,4-диацетил-1-бензамидо-2,5-диметилпиррол (XI), после обработки которого II выделены 6-бензамидо-X (XII) и дибензоилгидразин (XIII). Попытка дебензоилирования XI привела лишь к XIII. При действии 1 моля II на диэтиловый эфир диацетилянтарной к-ты получена не аналогичная XI структура, а диэтиловый эфир 1,4-дигидро-3,6-диметилпиридазиндикарбоновой-4,5 к-ты (XIV), УФ-спектр которого указывает на наличие в его молекуле NH- и двух эфирных групп. При обработке XIV II образуется 3,3'-диметил-5,5'-диоксодипиразолинил-4,4' (XV). УФ-спектры XV и его дибензоильного (XVa) и тетраацетильного (XVб) производных аналогичны УФ-спектру 3-метилпиразолинона-5-она. К 48 *г* NaOH в 1500 *мл* эфира прибавляют (6 час., N_2) 200 *г* пентандиона-2,4, добавляют 2 *л* эфира и нагревают так, чтобы пары эфира экстрагировали 254 *г* J_2, и отделяют I, выход 70,2%, т. пл. 189—190° (из CH_3COOH). К 30 *мл* 85%-ного II быстро прибавляют 19,8 *г* I и отделяют IV, выход 82%, т. пл. 299—300° (из CH_3OH + вода); V, т. пл. 123,5—125,0 (из лигр.), VI, т. пл. 126,0—128,5° (из циклогексана-лигр.). К 2 *г* I в 50 *мл* кипящего спирта прибавляют по каплям 0,6 *мл* 85%-ного II, удаляют спирт и получают III, выход 65,5%, т. пл. 134—140° (из воды); из 6,0 *г* VII в 10 *мл* теплого спирта и 1,8 *мл* 85%-ного II (130°) получают VIII, выход 71,7%, т. пл. 144° (из бзл., быстрое нагревание); пикрат, т. пл. 173,0—174,6° (из CH_3OH). 3,0 *г* VII в 8 *мл* $HCONH_2$ и 3,0 *мл* 85%-ного II кипятят 2 часа и отделяют IX, выход 98,5%, т. пл. 294—295° (из воды, при нагревании от 290°); пикрат, т. пл. 189,5—191,0° (из CH_3OH). К 970 *мг* IX в 5 *мл* лед. CH_3COOH при 5° прибавляют р-р 350 *мг* $NaNO_2$ в 2 *мл* воды, выпаривают в вакууме и выделяют 800 *мг* X, т. разл. > 300° (из CH_3OH). Смесь 1,98 *г* I, 1,36 *г* бензоилгидразина и 5 *мл* CH_3COOH кипятят 3 часа, разбавляют водой и отделяют 1,28 *г* XI, т. пл. 194,7—197,0° (из водн. CH_3OH). 1,20 *г* XI в 30 *мл* спирта кипятят 4 часа с 0,5 *мл* 85%-ного II, удаляют спирт, из остатка экстрагируют 0,46 *г* XIII кипящим CH_3NO_2 и получают XII, выход 40,6%, т. пл. 303,5—305,0° (из CH_3OH). XII выделяют также при добавлении NH_4OH к маточному р-ру при получении XI, выход 32%. XIV синтезируют (Bülow, Ber, 1902, 35, 4311) из диэтилового эфира диацетилянтарной к-ты, выход 63%, т. пл. 70—71° (испр., из циклогексана). XV получают из XIV (Bülow, Ber, 1904, 37, 91), выход 80%; XVa, т. пл. 270,2—271,2° (из сп.). XVб, т. пл. 136,0—137,5° (из циклогексана). П. Терентьев

28811. **Синтез возможных противораковых агентов. V. Удобный синтез 4(5)-амино-5(4)-карбоксамидотриазола-1,2,3. Беннетт, Байкер** (Synthesis of potential anticancer agents. V. Convenient synthesis of 4(5)-amino-5(4)-carboxamido- 1,2,3-triazole. Bennett L. L., Baker Harry T.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 6, 707—709 (англ.)

Синтезирован ряд 4,5-замещ. триазолов-1,2,3, предположительно интересных в качестве противораковых в-в. 8-азаксантин (I) действием NH_4OH превращен в 4(5)-амино-5(4)-карбоксамидотриазол-1,2,3 (II). При конденсации цианацетамида (III) с фенилазидом (IV) получен 1-фенил-4-карбоксамидо-5-аминотриазол-1,2,3 (V), подвергнутый далее перегруппировке в 4(5)-карбоксамидо-5(4)-фениламинотриазол-1,2,3 (VI). 5 *г* I в 200 *мл* конц. NH_4OH нагревают в стальной ампуле до 195—200°, выдерживают 4 часа при 175—185°, продукт р-ции осаждают Ag^+, последний осаждают H_2S, упариванием маточного р-ра выделяют II, выход 70%, т. пл. 223,5—224°, диацетильное производное (VII), т. пл. 210—212°, моноацетильное производное (при частичном гидролизе VII), т. пл. 267—268°. К р-ру 5,65 *г* III в 150 *мл* абс. спирта добавляют C_2H_5ONa (из 42 *мл* абс. спирта и 1,5 *г* Na) и 8 *г* IV, оставляют на 3 дня, выход V 87%, т. пл. 162—163° (вторично, т. пл. ~ 200°, из воды и сп.). V кипятят в пиридине 3 часа и подкислением выделяют VI, выход 75%, т. пл. 200—201° (из абс. сп.). Приведены данные для ИК- и УФ-спектров полученных в-в. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 14527. С. Гурвич

28812. **Некоторые производные 2-этил-4,6-дифенилтриазина-1,3,5. Рейнгардт, Шифер** (Über einige Derivate des 2-Äthyl-4,6-Diphenyl-1.3.5-triazins. Reinhardt Heinz, Schiefer Erich), Chem. Ber., 1957, 90, № 11, 2643—2645 (нем.)

При галоидировании 2-этил-4,6-дифенилтриазина-1,3,5 (I) получены 2-хлорэтил-(Ia), 2-бромэтил-(Iб), 2,(α,β-дихлорэтил)-(Iв) и 2-(α,β-дибромэтил)-4,6-дифенилтриазин-1,3,5 (Iг). Термич. разложение I приводит к 2-винил-4,6-дифенилтриазину-1,3,5 (II), который при действии перекиси непосредственно или в р-ре полимеризуется. Полимеризат частично растворяется только в диметилформамиде и при нагревании > 175° медленно разлагается без плавления. II с стиролом и метиловым эфиром метакриловой к-ты образует сополимеры. К 0,972 моля бензонитрила при 0° прибавляют порциями 0,54 моля CH_3CH_2COCl, 0,56 моля NH_4Cl и 50 *г* $AlCl_3$, размешивают (0°, 1 час и 70—75°, 10—12 час.), выливают на лед и эфиром экстрагируют I, выход 12%, т. кип. 233—234°/15 *мм*, т. пл. 66—67° (из сп.). В 130 *г* I при 100—120° пропускают Cl_2 до привеса 17,5 *г* и получают Ia, выход ~ 100%, т. пл. 103—104° (из сп.). Аналогично из 26 *г* I и 7,5 *г* Cl_2 (140—150°) получают Iв, выход ~ 100%, т. пл. 137—138° [из $HCON(CH_3)_2$]. К 26 *г* I при 110—120° по каплям прибавляют 16 *г* Br_2, выдерживают 1 час при этой т-ре и получают Iб, выход ~ 100%, т. пл. 109—110° (из сп.). К р-ру 130 *г* I в 500 *мл* CCl_4 прибавляют (4 часа) при кипении 160 *г* Br_2 в 200 *мл* CCl_4, нагревают еще 2 часа и выделяют Iг, выход 95%, т. пл. 162—164° [из $HCON(CH_3)_2$]. Через Cu-трубку, наполненную катализатором (смесь 50 *г* пемзы, 50 *г* CeO_2, 5 *г* жидкого стекла и 100 *мл* воды сушат 12 час. при 150°), пропускают (450°, 6 час. 300—400 *мм* N_2) 20 *г* I и получают II, выход 9%, т. пл. 81—83% (из сп.). Б. Дубинин

28813. **Гомогенный катализ в органических реакциях при участии солей металлов. II. Реакция виниловых эфиров с аминоспиртами и 1,2-диаминами. Ватанабе** (Homogeneous metal salt catalysis in organic reactions. II. The reaction of vinyl ethers with aminoalcohols and 1,2-diamines. Watanabe Warren H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2833—2836 (англ.)

Аминоспирты $R'NH(CR_2)_nOH$, где R = H, алкил или арил и $n = 2$ или 3, с алкилвиниловыми эфирами (I) образуют 2-метилоксазолидины $CH_3CHO(CR_2)_nNR'$ (II $n = 2$) или 2-метилтетрагидро-1,3-оксазины (II $n = 3$); аналогично 1,2-диэтиленамины с I дают 2-метилимида-

золидины $CH_3CHNR'CH_2CH_2NR''$ (III). Катализаторами этих р-ций служат $(C_6H_5COO)_2Hg$ (IV) и $(CH_3COO)_2Hg$ (V), а также CH_3COOAg_3 и $AgNO_3$. Обсуждается механизм р-ций. 1,03 моля 1-аминопропанола-2 и 1,19 моля 2-бутоксиэтилвинилового эфира смешивают с 1 *г* IV, отгоняют в-во при 55—68,5°/100 *мм*, операцию повторяют дважды (то 1 *г* IV), получают 2,5-диметилоксазолидин, выход 33%, т. кип. 62,5—64,5°/100 *мм*, $n^{25}D$ 1,4366, d_4^{25} 0,9371. Также получены (приведены в-во, выход в %, т. кип. в °/*мм*, $n^{25}D$, d_4^{25}): 2-метилоксазолидин, 55, 50—55/60, —, —; 2-метил-4-этилоксазолидин, 55, 63—66/40, 1,4407, 0,9219; 2,4,4-триметилоксазолидин, 72 (с V выход 14%), 70,5—71/120, 1,4240, 0,8904; 2,3-диметилоксазолидин (с V), 68, 54—55/120, 1,4200, 0,9001; 2-метилтетрагидро-1,3-оксазин, 65, 68,5—69/100, 1,4407, 0,9459. При кипячении 2 часа смеси 1,03 моля N-фенилэтаноламина с 1,2 моля этилвинилового эфира (VI) и 1 *г* V с последующим охлаждением выпадает 2-метил-3-фенилоксазолидин, выход 64%, т. пл. 59—59,5° (из петр. эф.). Смесь 1,09 моля этилендиамина, 1,85 моля VI и 1 *г* IV кипятят 8 час., выдерживают 12 час. при 20°, кипятят еще 1 час с 1 *г* IV, после перегонки получают 2-метилимидазолидин, выход неочищ. 41%, т. пл. 47,5—48,5° (из петр. эф.) (приведен ИК-спектр, из которого следует, что в-во содержит таутомерное шиффово основание). 0,48 моля NN'-дифенилэтилендиамина смешивают с 1 молем VI и 1 *г* IV, кипятят 1 час и по охлаждении отделяют 2-метил-1,3-дифенилимидазолидин, выход 66%, т. пл. 92—93,5° (из CH_3OH). Сообщение I см. РЖХим, 1958, 25062. И. Котляревский

28814. Бекмановская перегруппировка диоксимов антрахинона и 1,5-дихлорантрахинона. Райдон, Смит, Вильямс (The Beckmann rearrangement of the dioximes of anthraquinone and 1:5-dichloroanthraquinone. Rydon H.N., Smith N. H. P., Williams D.), J. Chem. Soc., 1957, April, 1900—1905 (англ.)

Синтезом диантранилида (I) из диоксима антрахинона (II) бекмановской перегруппировкой в присутствии полифосфорной к-ты (III) установлена *анти*-конфигурация II. Этим же методом установлено, что 1,5-дихлорантрахинон (IV) образует *транс-транс-* и *цис-транс*-диоксимы (Va и Vб), разделить которые по Фрейнду и Ахенбаху (Ber., 1910, 43, 3251) обработкой

I VIII X

горячей щелочью не удалось. Смесь V превращают в смесь диацетильных производных (VIa и VIб), которую обрабатывают холодным $(CH_3CO)_2O$, нерастворившийся VIa гидролизуют до Va, последний перегруппировывается по Бекману в 4,10-дихлор-I (VII). Растворимый в $(CH_3CO)_2O$ VIб при аналогичной обработке превращается в 1,6-(или 4,9)-дихлор-11-оксоизоиндол-[2,1-a]-бензимидазол (VIII). Строение VII доказано превращением его в I, а также в 3-хлорантраниловую к-ту (IX). Вопреки Фрейнду (см. ссылку выше) Va и Vб дают *бис*-изоксазол (X) при действии разб. щелочи. Константы скорости образования X и освобождения при этом Cl-иона близки для обоих изомеров. Обработкой чистых Va и Vб 0,5 н. KOH при 100° (3 часа) показано, что получению X предшествует образование равновесной смеси 23—35% Va и 77—65% Vб. Обсуждаются пути и стереохимия этих превращений. 2 *г* II добавляют при 100° к 60 *г* III, нагревают 80 мин. при 140° и выливают в воду, выход I 85%, т. пл. 336° (из воды). 12 *г* IV и 72 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ кипятят 36 час. в 400 *мл* пиридина, р-р выливают в 2 н. H_2SO_4 и лед, осадок обрабатывают 150 *мл* 2 н. NaOH, отделяют IV, подкисляют фильтрат, из высушенного осадка экстрагируют кипящим C_6H_5Cl смесь Va—б, выход 40%, т. пл. 225° (разл.; из петр. эф.). 12 *г* V кипятят 7 час. с 2 н. NaOH и отделяют X, выход 56%, т. пл. 330—335° (разл.; из CH_3COOH). К 6,5 *г* V в 50 *мл* C_5H_5N добавляют 3,5 *г* CH_3COCl, через 24 часа выливают на лед с H_2SO_4 и отделяют 8,3 *г* VIa—б, после обработки 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ при ~ 20° отделен VIa, выход 62%, т. пл. 236° (из диоксана); к фильтрату прибавляют ледяную воду и отделяют VIб, выход 30%, т. пл. 207° (из бзл.-гексана; комплекс с 0,5 моля бзл. теряет C_6H_6 при 50°/1 *мм*, т. пл. VIб 207°. 656 *мг* VIa нагревают при 50° с 6,7 *мл* 1 н. NaOH и 1 *мл* диоксана, р-р выливают на лед и подкисляют, выход Va 98%, т. пл. 250° (разл.). Аналогично из VIб выделен Vб, выход 92%, т. пл. 267° (разл.). Va обрабатывают 2 часа III, выход VII 72%, т. пл. 307° [из $C_2H_5OCH_2CH_2OH$ (XI)]. Р-р 200 *мг* VII в 40 *мл* спирта, содержащих 1 *г* KOH, гидрируют над 2%-ным $Pd/CaCO_3$, выход I 93%. 100 *мг* VII кипятят 24 часа с 20%-ным KOH, подкисляют и отделяют IX, выход 81%, т. пл. 194°. Перегруппировка Vб приводит к VIII, выход 58%, т. пл. 282° (из XI). К 500 *мг* VIII в 5 *мл* CH_3OH добавляют 1 каплю 2 н. NaOH, через 10 мин. добавляют воду и отделяют с 92%-ным выходом 4 (или 7)-хлор-2-[3-(или 6)-хлор-2-карбометоксифенил]-бензимидазол (XII), т. пл. 191—192° (из водн. CH_3OH); при нагревании выше т-ры плавления XII превращается в VIII. При обработке XI и щелочью VIII дает 4 (или 7)-хлор-2-[3 (или 6)-хлор-2,2'-этоксикарбэтоксифенил]-бензимидазол, выход 73%, т. пл. 175° (из водн. XI). Из смеси 4 *г* V (120 *г* III, 150°) получен VIII (из XI-сп.), выход 15%; из маточного р-ра выделен VII (52%). Подробно описаны результаты действия щелочи на V. Приведены данные УФ-спектров VIII и XII. И. Леви

28815. Исследование в ряду изоксазола. III. Синтез арилизоксазолов. Кочетков Н. К., Хомутова Е. Д., Карпейский М. Я., Хорлин А. Я., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 2, 452—457

Разработан синтез арилизоксазолов на основе замещ. арил-β-хлорвинилкетонов (I). Для замещ. в ядре I р-ция с гидроксиламином идет однозначно. Отрицательные результаты получены только с *о*-бромфенил-β-хлорвинилкетоном. В случае фенил-β-хлорвинилкетона (II) образуется смесь примерно равных кол-в α- и γ-фенилизоксазолов (III). При взаимодействии фенил-β-диалкиламиновинилкетонов с $NH_2OH \cdot HCl$ (IV) получают III, состоящий на 90% из α-изомера, кол-во которого увеличивается с подавлением электрофильной активности карбонильной группы в ряду: феноксивинилкетон < хлорвинилкетон < диалкиламиновинилкетон. В последнем случае образуется практически чистый α-замещ. изомер. Из 63 *г* II, 27 *г* IV в 150 *мл* сухого CH_3OH (~ 100°, 6 час.) получают III, выход 70—80%, т. кип. 91—93°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5826. Аналогично получают α-(*п*-толил)-, α-(*п*-хлорфенил)- и α-(*п*-нитрофенил)-изоксазол (V) [приведены исходный кетон в *г*, IV в *г*, сухой CH_3OH в *мл*, выход в %, т. пл. в °С (из петр. эф.)]: 8 *г* *п*-толил-β-хлорвинилкетона, 4, 50, 90, 58—60; 6,1 *г* *п*-хлорфенил-β-хлорвинилкетона, 2,8, 50, 90, 82—82,5; 5,6 *г* *п*-нитрофенил-β-хлорвинилкетона, 2,5, 30 (через 2 часа добавляют еще 30 *мл* CH_3OH), 70, 172—174 (из лед. CH_3COOH) соответственно. Нитрованием 13,8 *г* III смесью HNO_3 (*d* 1,54) — H_2SO_4 (1,83) при —5° получают V, выход 68%, т. пл. 171—172° (из CH_3OH). Строение V доказано окислением его в *п*-нитробензойную к-ту. III получен действием IV на метанольные р-ры фенил-β-диметиламиновинилкетона, фенил-β-диэтиламиновинилкетона, фенил-β-феноксивинилкетона и хлористого β-бензоилвинилтриэтиламмония (приведе-

ны кол-ва исходного в-ва и IV в *г*, время нагревания, выход III в %): 50, 20, 6, 70—76; 30, 12,5, 6, 72; 10,5, 4,5, 7, 39; 22, 10, 10, 17. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 55149. О. Михайлова

28816. **К синтезу 4-аминоизоксазолидона-3. Ратуи, Бехар** (Sur une synthèse de l'amino-4 isoxazolidone-3. Ratouis Roger, Behar Robert), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 10, 1255—1260 (франц.)

Детально изучени синтез 4-аминоизоксазолидона-3 (I) по схеме: $CH_3OOCCHN{=}C(C_6H_5)OCH_2$ (II) → $HONHCOCHN{=}C(C_6H_5)OCH_2$ (III) → $HONHCOCH(NHCOC_6H_5)$-CH_2Cl (IV) → $C_6H_5CONHCHCONHOCH_2$ (V) → $CH_3OOCCH(NH_2)CH_2ONH_2 \cdot 2HCl$ (VI) → I. Перемешивают (~ 20°, 15 час.) р-ры 50 *г* хлоргидрата метилового эфира серина в 30 *мл* воды и 75 *г* этилбензамидина (VII) в 140 *мл* эфира, фильтруют, из эфирного слоя выделяют II; обработкой водн. слоя 30 *г* VII в 100 *мл* эфира получают дополнительно II; общий выход ~ 60%, т. кип. 113°/0,05 *мм*, $n^{22}D$ 1,5510. II получают с меньшим выходом при действии $SOCl_2$ на $HOCH_2CH(NHCOC_6H_5)$-$COOCH_3$. К 76,45 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 560 *мл* абс. CH_3OH и CH_3ONa (из 50,6 *г* Na и 860 *мл* CH_3OH) прибавляют при 0° 205 *г* II в 720 *мл* абс. CH_3OH; через 15 час. (~ 20°) добавляют 2 *кг* льда и подкисляют ~ 1 н. HCl, выпадает III, выход 82%, т. пл. 176° (из CH_3OH). При работе со смесью водн. р-ров $NH_2OH \cdot HCl$ и 20%-ного $(CH_3)_3N$ (pH 7) выход 65%. К суспензии 50 *г* III в 1200 *мл* безводн. диоксана (VIII) прибавляют (~ 20°, 1 час) 171,5 *мл* VIII, насыщ. 50,7, *г* HCl (газ), перемешивают еще 1 час и выделяют хлоргидрат III (IIIа), выход 90%, т. пл. 125—130°. При большом избытке HCl получается дихлоргидрат III (IIIб), т. пл. 112—114°. Подогревают (60°, 2 часа) 25 *г* IIIа в 1280 *мл* VIII, выпаривают в вакууме и получают IV, выход ~ 100%, т. пл. 153—154° (из CH_3OH). При кипячении (1 час) IV или IIIа в воде образуется $HONHCOCH_2(NH_2)$-CH_2OCOCH_3 (IX), т. пл. 139—140° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 199—200°. С эквимолекулярным кол-вом HCl в CH_3NO_2 III образует на холоду IIIа, но при продолжительном пропускании HCl при 0°, выпаривании в вакууме и обработке ледяной водой получается IV, что указывает на промежуточное образование IIIб. При кипячении IV в водн. CH_3OH получают IX. При 100° IIIа растворяется в VIII, образуя в-во с т. пл. 195—196°. Нагревают до 35—40° 24,25 *г* IV в 200 *мл* 20%-ного спирта, прибавляют (~ 8 час.) 200 *мл* 1 н. K_2CO_3, поддерживая pH р-ра < 9,8, охлаждают, прибавляют 100 *мл* 1 н. HCl до pH 6—4, образуется [через $C_6H_5CONHCH(CH_2Cl)CONHO^-$] V, выход 85%, т. пл. 166°; но при прибавлении суспензии IV к р-ру K_2CO_3 получается [через $C_6H_5C(O^-){=}NCH(CH_2Cl)CONHO^-$] III, выход 69%. V с 7%-ным р-ром HCl в CH_3OH при стоянии образует хлоргидрат метилового эфира 2-бензамидо-3-аминооксипропионовой к-ты, т. пл. 70—74°. Кипятят (15 час.) 10 *г* V в 50 *мл* абс. CH_3OH, насыщ. при кипячении HCl, выпаривают в вакууме, отмывают абс. эфиром $C_6H_5COOCH_3$, получают 9,5 *г* VI, выход 25%, т. пл. 110—115° (из абс. сп. + VIII); в маточном р-ре находится $HOCH_2CH(NH_2 \cdot HCl)COOCH_3 \cdot$ 2 *г* VI растворяют в 20 *мл* воды и тотчас прибавляют 29 *мл* 1 н. K_2CO_3, контролируя pH; щел. р-р проводят через ионнообменную смолу [11 *г* Амберлита JR 120, взмученного в воде (12 час.), промытого 100 *мл* 1 н. HCl и водой] отмывают Cl^- и вымывают колонку ~ 1 н. NH_4OH, pH р-ра увеличивается от 5 до 11, фракции (по 5 *мл*) контролируют нингидрином, объединенные фракции, содержащие I, лиофилизируют (—20°), выход 0,15 *г*, т. пл. 139—140° (из абс. CH_3OH при —70°). Из 4-бензамидоизоксалидона-3 получается I с худшим выходом. П. Соков

28817. **Новый синтез изоксазола и пиразола. Гаудиано, Куилико, Рикка** (Nuova sintesi dell'isossazolo e del pirazolo. Gaudiano Giorgio, Quilico Adolfo, Ricca Aldo), Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1956, 21, № 5, 253—257 (итал.)

Предложен новый способ синтеза изоксазола (I) и пиразола (II), исходя из β-хлоракролеина (III). Окислением β-хлораллилового спирта посредством MnO_2 в H_2SO_4 в присутствии $NaHSO_4$ получают III; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 189—190° (разл.; из CH_3COOH); семикарбазон, т. пл. 141—141,5° (разл.; из сп.). 1,85 *г* неочищ. III смешивают с 1,6 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 15 *мл* воды, кипятят несколько минут, отгоняют азеотроп вода-I, обрабатывают насыщ. $CdCl_2$, получают $I \cdot CdCl_2$, выход 74%, из которого осторожной перегонкой выделяют I. При кипячении 1,5 *г* неочищ. III с 1,5 *г* $N_2H_4 \cdot 2HCl$ в 4 *мл* воды в течение нескольких минут получают 0,4 *г* II; пикрат, т. пл. 164—166° (из бзл.). При ведении р-ции между III и $N_2H_4 \cdot 2HCl$ при ~ 20° образуется в-во с т. пл. 164° (разл.; из бутанола), которое при кипячении с водн. р-ром $N_2H_4 \cdot 2HCl$ дает II, а с 2,4-динитрофенилгидразином образует 2,4-динитрофенилгидразон III. Л. Яновская

28818. **Цианиновые красители. Часть I. Дас, Раут** (Cyanine dyes. Part I. Das Bhaskar, Rout M. K.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 7, 505—508 (англ.)

Кипячением (2-3 часа) йодметилатов (в скобках везде указаны т. пл. в °С) 2-метилбензтиазола или 4-фенил- (I) (202), 4-*п*-метоксифенил- (198), 4-*п*-этоксифенил-, 4-*п*-бромфенил- или 4-*п*-нитрофенил- (186; разл.)-2-метилтиазолов с ортомуравьиным эфиром в пиридине синтезированы с 45—50%-ными выходами, кристаллизованные из CH_3OH и плавящиеся с разложением йодиды 4,4′-дибензо- (265), 4,4′-дифенил-(II) (187), 4,4′-ди-(*п*-метоксифенил)- (183), 4,4′-ди-(*п*-этоксифенил)- (172), 4,4′-ди-(*п*-бромфенил)- (240) и 4,4′-ди-(*п*-нитрофенил)- (191)-3,3′-диметилтиазолокарбоцианинов. II получен также кипячением (1 час.) смеси I с 1 молем дифенилформамидина в $(CH_3CO)_2O$ и нагреванием образующегося йодметилата 2-(-ацетанилидовинил)-4-фенилтиазола (162—163; разл.) с 1 молем I и 1 молем $N(C_2H_5)_3$ в спирте. Л. Щукина

28819. **Реакции конденсации *мезо*-метилзамещенных триметинцианиновых красителей с ароматическими и гетероциклическими альдегидами. Рид, Бендер** (Kondensationsreaktionen von *meso*-Methyl-Substituierten Trimethincyaninfarbstoffen mit Aromatischen und Heterocyclischen Aldehyden. Ried Walter, Bender Rolf), Chem. Ber., 1957, 90, № 11, 2650—2653 (нем.)

Для изучения влияния заместителей в *мезо*-положении на оптич. свойства карбоцианинов конденсацией триметинцианинов с реактивной *мезо*-метильной группой (I R = H, X = S; II R = H, X = Se; III R = H, X = O; IV RR = —CH=CHCH=CH—, X = S) с ароматич. и гетероциклич. альдегидами синтезированы соответствующие красители (V). I получен из йодэтилата 2-метилбензтиазола и $CH_3C(OC_2H_5)_3$ (VI) в пиридине с добавкой пиперидина [см. Hamer F. M., J. Chem. Soc. (London), 1928, 3160], выход 60%, т. пл. 280—290°, $\lambda_{макс}$ 543 *мμ*. 2-метилбензселеназолэтил-*п*-толуолсульфонат и VI (см. Brooker, White, J. Amer. Chem. Soc.,

1935, 57, 547) дают II, выход 20%, т. пл. 290°, $\lambda_{макс}$ 552 *мμ*. III получен из йодэтилата 2-метилбензоксазола и VI (добавка $(C_2H_5)_3N$), выход 10%, т. пл. 274°, $\lambda_{макс}$ 488 *мμ*, и IV из 2-метил-(нафто-1′,2′-4,5-тиазол)-этил-*п*-толуолсульфоната и VI (переводят в йодэтилат с помощью горячего р-ра KJ), выход 15%, т. пл. 240°, $\lambda_{макс}$ 575 *мμ*. Получение V. 100 *мг* I—IV смешивают с очень большим избытком альдегида в абс. CH_3OH с добавкой пиперидина или $(C_2H_5)_3N$ (метод A); с добавкой пиперидина в запаянной трубке при 90—100° (метод Б, для твердых альдегидов добавляют немного абс. CH_3OH); коротким сплавлением компонентов при 150—180°. Добавлением эфира осаждают V из реакционной массы, хроматографируют на Al_2O_3 в ацетоне и кристаллизуют из спирта. Сравнение $\lambda_{макс}$ (в CH_3OH) V в длинноволновой области показывает, что замена *мезо*-стирольной группы равной по величине гетероциклич. группой не оказывает влияния на положение максимума. Получены следующие V (перечисляются исходные компоненты, метод получения, выход чистого V в %, т. пл. в °C, $\lambda_{макс}$ в *мμ*); I и 6-метилпиридинальдегид-2, A, 35, 243, 560; I и пиридинальдегид-2 (VII), A, 24, 237, 560; I и пиридинальдегид-4 (VIII), A, 50, 248, 560; I и *о*-ClC_6H_4CHO (IX), Б, 6, 270, 560; II и VII, A, 24, 263; 570; II и *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$-CHO, A, 16, 271, 570; II и VIII, A, 13, 271, 570; II и C_6H_5CHO, A, 38, 254, 570; II и IX, Б, 23, 271, 570; II и фурфурол, A, 28, 251, 570; II и *п*-$CH_3OC_6H_4CHO$, A, 29, 267, 570; II и *п*-$CH_3C_6H_4CHO$, Б, 30, 283, 570; II и терефталевый диальдегид (1 : 1), Б, 14, 183, 570; III и VIII, Б, 17, 187, 520; III и VII, Б, 38, 184, 520; IV и IX, Б, 29, 293, 600; IV и фурфурол, Б, 49, 274, 600; IV и *п*-CH_3-OC_6H_4CHO, Б, 48, 283, 600; IV и тиофенальдегид-2, Б, 17, 270, 600; IV и *п*-$CH_3C_6H_4CHO$, Б, 12, 284, 600; IV и VIII, Б, 13, 257, 600; IV и VII, Б, 39, 253, 600.

Б. Дубинин

28820. **Изучение 3-*м*-толилтиазолидиндиона-2,4 и 5 - арилазо-3 - фенил-2 - фенилиминотиазолидонов-4.** Бхаргава, Пантулу, Рао (Studies on 3-*m*-tolyl-2 : 4-thiazolidione and 5-arylazo-3-phenyl-2-phenylimino-4-thiazolidones. Bhargava P. N., Pantulu A. J., Rao R. P.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 6, 475—476 (англ.)

В продолжение прежних работ (РЖХим, 1956, 50785, 1957, 41161) получены продукты конденсации 3-*м*-толилтиазолидиндиона-2,4 (I) с альдегидами и исследованы некоторые р-ции I. Действием ArN_2Cl на 3-фенил-2-фенилиминотиазолидон-4 (II) синтезированы 5-арилазо-II (III). 0,5 *г* I, т. пл. 90° (из лед. CH_3COOH), 0,35 *г* C_6H_5CHO, 1 *г* плавленого CH_3COONa и 12 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 1,5 часа, выливают в воду и через 12 час. отделяют 5-бензилиден-I, выход 65%, т. пл. 105° (из сп.). Аналогично получены другие 5-арилиден-I (указан альдегид, выход в %, т. пл. в °C): *м*-$NO_2C_6H_4$-CHO, 60, 201; ванилин, 75, 150; *п*-$CH_3OC_6H_4CHO$, 72, 72; $C_6H_5CH{=}CHCHO$, 70, 100; пиперональ, 68, 116. I (1 *г*) при кипячении с 40%-ным KOH (50 *мл*) разлагается с образованием *м*-толуидина. К 1 *г* I в 18 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 15 *мл* абс. спирта и р-р 1,5 *г* $(CH_3COO)_2Hg$ в 15 *мл* воды, подкисленный CH_3COOH. Через 24 часа отделяют 3-(ацетоксимеркури-*м*-толил)-тиазолидиндион-2,4, т. пл. 265° (из сп.). 1 *г* I в 20 *мл* лед. CH_3COOH обрабатывают при 0° 1 *г* $KMnO_4$ в 40 *мл* воды и получают 1-двуокись-I, т. пл. 116° (из абс. сп.). Получены следующие III (указаны арил, т. пл. в °C): C_6H_5, 167; *о*-$CH_3C_6H_4$, 170; *п*-$CH_3C_6H_4$, 157; α-нафтил, 138; β-нафтил, 143; *п*-$H_2NSO_2C_6H_4$, 153.

Г. Браз

28821. **Поиски химиотерапевтических средств для *Mycobacterium tuberculosis*. XIII. XIV. Синтез и антибактериальная активность 2-салицилиденгидразоно-4-тиазолидона и родственных ему соединений. (6,7).** Танияма, Танака, Утида (Taniyama Hyozo, Tanaka Yukio, Uchida Homare), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 12, 1362—1364; 1365—1367 (японск.; рез. англ.)

XIII. Синтезирован ряд производных 2-салицилиденгидразоно-4-тиазолидонов $\underline{NHCOCHRS}C{=}NN{=}CHC_6H_3$-$(R'$-$o)R''$ (I) из соответствующих тиосемикарбазонов замещ. салициловых альдегидов с небольшим избытком этилового эфира хлоруксусной или α-бромпропионовой к-т в спирте в присутствии CH_3COONa и изучена их антибактериальная активность (АА) по отношению к *Mycobacterium tuberculosis* in vitro. Испытания показали, что активность I (R = R″ = H, R′ = OH) (Ia) уменьшается при введении другого заместителя, независимо от его природы и положения. Получены следующие I [перечисляются R,R′,R″, выход в %, т. пл. в °C (разл.)]: H, OH, 4-Br, 67, 253 (без разл.); H, OH, 5-Br, 86, 297; CH_3, OH, 5-Br, 85, 277—278, H, OH, $3NO_2$, 68, 246; H, OH, 4-NO_2, 79, 300; H, OH, 5-NO_2, 86, 294; CH_3, OH, 5-NO_2, 92, 279; H, OH, 4-OH, 72, 320; H, OCH_3, 4-$NHCOCH_3$, 65, 296; H, OCH_3, 4-NO_2, 67, 254. Описаны промежуточные в-ва при синтезе некоторых I: тиосемикарбазоны 4-бром-[т. пл. 240° (разл.)], 5-бром-[т. пл. 250° (разл.)] и 3-нитро-салициловых альдегидов, т. пл. 242° (разл.).

XIV. Аналогично вышеописанному синтезирован и испытан на АА ряд производных типа $\underline{NHCOCHRS}C{=}NN{=}C(CH_3)R'$; однако АА их оказалась менее, чем у Ia (перечисляются R,R′, выход в %, т. пл. в °C): H, C_6H_5, 56, 160; CH_3, C_6H_5, 69, 199; H, *о*-C_6H_4OH, 68, 222; CH_3, *о*-C_6H_4OH, 72, 200,5; H, *п*-C_6H_4OH, 76, 247—248; CH_3, *п*-C_6H_4OH, 53, 219; в качестве промежуточных в-в получены тиосемикарбазоны *о*-окси-[т. пл. 194° (разл.)] и *п*-оксиацетофенонов, т. пл. 220° (разл.). Сообщение XII см. РЖХимБх, 1958, 7252.

С. Гурвич

28822. **Семичленные гетероциклические системы. VIII. Синтезы конденсированных 7-членных гетероциклов с 1 атомом азота и 1 атомом серы.** Рид, Маркс (Über heterocyclische Siebenringsysteme. VIII. Synthesen kondensierter 7-Gliedriger Heterocyclen mit 1 Stickstoff- und 1 Schwefelatom. Ried Walter, Marx Wolfgang), Chem. Ber., 1957, 90, № 11, 2683—2687 (нем.)

При р-ции хлоргидрата *о*-аминотиофенола (I, основание II) с α,β-непредельными ароматич. и гетероциклич. кетонами общей ф-лы $RCOCH{=}CHR'$ (III a R = тиенил-2, R′ = C_6H_5; **б** R = тиенил-2, R′ = 4,5-бензтиенил-2; **в** R = R′ = тиенил-2; **г** R = C_6H_5, R′ = 4,5-бензтиенил-2) получаются соответствующие 6,7-бензо-1-*тиа*-5-азациклогептадиены-4,6 $\underline{SC_6H_4(\text{-}o)N{=}CRCH_2CHR'}$ (IVa—г), строение которых доказывается тем, что IIIa с HBr дает (β-бром-β-фенил-этил)-тиенил-2-кетон (V), а последний с II образует **IV**. Если проводить р-ции **III** с II в присутствии пиперидина или тритона B (триметилбензиламмония), то в случае **IIIa, B** удается выделить промежуточные β-меркаптокетоны *о*-$H_2NC_6H_4$-$SCH(R')CH_2COR$ (**VIa, б**), которые при действии HCl переходят в IVa, в, соответственно. II с ацетоуксусным эфиром (VII) дает $\underline{SC_6H_4(\text{-}o)NHCOCH{=}CCH_3}$ (VIII) и с $CH_3COCH{=}CO$ образует $\underline{SC_6H_4(\text{-}o)N{=}C(CH_3)CH_2CO}$ (**IX**), а не изомерный **VIII**, что доказывает строение **IX**. 5 ммолей IIIa в 10 *мл* спирта, 0,6 *г* **II** и 2 капли тритона B кипятят 10 мин. в атмосфере N_2 и получают **VIa**, выход 82%, т. пл. 142—143° (из сп.); ацетильное производное (АП), т. пл. 118,5—119,5° (из сп.). Аналогично из IIIв получают **VIб**, выход 90%, т. пл. 116—117°; АП, т. пл. 97°. 6,4 *г* **IIIa** в 50 *мл* лед. CH_3COOH при

0° насыщают HBr и через 12 час. отделяют **V**, т. пл. 65° (с выделением HBr). **IIIa** и **I** (по 5 ммолей) в 10 *мл* спирта кипятят с пропусканием N_2 и отделяют (0°, 12 час.) **IVa**, выход 53%, т. пл. 136° (из сп. и пиридина). Аналогично из **IIIб** получают **IVб**, выход 52%, т. пл. 133°; из **IIIв**—**IVв**, выход 45,3%, т. пл. 149°, и из **IIIг**—**IVг**, выход 62%, т. пл. 146—147°. **IVa** получают также из **II** и **V** в спирте (~ 20°, 30 мин. и кипячение 1 час в атмосфере N_2), выход 36%. К кипящему р-ру 10 *г* **II** в 100 *мл* ксилола прибавляют (30 мин.) 12 *г* **VII** в 10 *мл* ксилола и отгоняют (30 мин.) 50—60 *мл* р-рителя, выход **VIII** 28%, т. пл. 117° (из сп.); нитрозопроизводное, т. пл. 154° (из сп.). К горячему р-ру 2,5 *г* **II** в 40 *мл* абс. C_6H_6 в атмосфере N_2 прибавляют по каплям р-р 1,6 *г* дикетона в 5 *мл* абс. C_6H_6, кипятят 1 час и получают **IX**, выход 54%, т. пл. 114° (из сп.). Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 1334. Б. Дубинин

28823. **Тиадиазолы-1,2,4. Сообщение IX. Синтез и реакции 3-алкилмеркапто-5-хлортиадиазола-1,2,4.** Гёрделер, Шперлинг (Synthese und Reaktionen der 3-Alkylmercapto-5-chlor-1,2,4-thiodiazole. IX Mitteil. Über 1,2,4-Thiodiazole. Goerdeler Joachim, Sperling Gerhard), Chem. Ber., 1957, 90, № 6, 892—901 (нем.)

Алкилизотиомочевины RSC(=NH)NH_2 (**I**) (здесь и далее во всех ф-лах **а** R = CH_3, **б** R = C_2H_5, **в** R = *н*-C_3H_7, **г** R = *н*-C_4H_9, **д** R = *трет*-C_4H_9, **е** R = *изо*-C_5H_{11}, **ж** R = $C_6H_5CH_2$) при р-ции с Cl_3CSCl образуют соответствующие 3-алкилмеркапто-5-хлортиадиазолы-1,2,4 RSC=NSC(Cl)=N (**II**). Исследована способность атома Cl **II** к замещению на различные аминогруппы, а также р-ции **IIa** с водой, CH_3OH, CH_3SH, $(NH_4)_2S$ и соединениями с активными CH_2-группами. В р-р 0,5 моля бромгидрата **I** (в случае **Ia** применяют сульфат), 0,5 моля Cl_3CSCl и ~0,5 *г* действенного эмульгатора (напр., Fewa) в 300 *мл* воды прибавляют по каплям при очень сильном размешивании (0,5°, 3—5 час.) р-р 80 *г* NaOH в 320 *мл* воды, избегая сильно щел. р-ции, добавляют 20—30 *мл* 25%-ного NH_3, нейтрализуют и отгоняют вязкий **II** с паром в присутствии $CaCO_3$. В случае **Iж** для лучшего перемешивания прибавляют 10—15 *мл* эфира, размешивают еще 30 мин., подкисляют HCl (к-той), перемешивают, полученное масло встряхивают с 25—50 *мл* 10%-ного NH_4OH, извлекают эфиром, в сухой эфирный р-р пропускают 1—2 мин. сухой HCl, фильтруют, отгоняют эфир и масло по каплям прибавляют в кипящий в вакууме глицерин, дистиллат (т. кип. 143°/2 *мм*) растворяют в эфире и разбавляют водой (перечисляются **II**, выход в %, т. кип. в °С/ *мм*, $n^{21}D$, d^{18}): **а**, 50—55, 98/17, т. пл. 29—30° (из сп. или петр. эф.), —, —; **б**, 65—70, 115/13, 1,58285, 1,3861; **в** 45—50, 131/18, 1,56865, 1,3177; **г**, 37, 140/14, 1,55805, 1,2650; **д**, 58, 118/14, 1,55635, 1,2560; **е**, 36, 148/14, 1,54785, 1,2233; **ж**, 45—50, 120/0,2, т. пл. 49—50° (из лигр.), —, —, 1 моль **II** смешивают с конц. р-ром 4—5 ммолей CH_3NH_2 в CH_3OH, упаривают основную массу р-рителя, прибавляют воду и получают RSC=NSC($NHCH_3$)=N (**III**), выход колич. (перечисляются **III**, т. пл. в °С (из CH_3OH иногда с добавлением воды), т. пл. пикрата); **а**, 144,5—145 (изменяется при 120°), 164,5; **б**, 101—102 (изменяется при 92—93°), 145; **в**, 75—76, 128; **г**, 89—90, 123; **д**, 119—120, 138; **е**, 82—83. 126,5; **ж** (р-цию проводят при нагревании), 139—140 (изменяется при 125°), 141,5. Аналогично **III** с 3 молями $C_6H_5CH_2NH_2$ (к р-ру без упаривания прибавляют разб. HCl) получают RSC=NSC($NHCH_2C_6H_5$)=N [перечисляются в-во, т. пл. в °С (из CH_3OH)]: **а**, 114,5—115; **б**, 101—101,5; **д**, 149,5—150. Из 1 ч. **IIд** и 5 ч. анилина (~100° 12 час.) получают 3-*трет*-бутилмеркапто-5-анилинотиадиазол-1,2,4, выход 60—65%, т. пл. 146—147,5° (из CH_3OH). Из **IIa** и диметиламина получают 3-метилмеркапто-5-диметиламинотиадиазол-1,2,4, масло; пикрат, т. пл. 70,5—71,0°, который выделен также при р-ции **IIa** с избытком триметиламина в спирте (вероятно, вначале образуется четвертичное соединение). К р-ру $(CH_3)_3N$ (3—4 моля) в абс. C_6H_6 по каплям прибавляют **IIa**, через 2—3 часа коротко нагревают до 50° и быстро отфильтровывают хлористый (3-метилмеркапто-1,2,4-тиадиазолил-5)-триметиламмоний, выход ~100%, т. пл. 105° (разл.; гигроскопичен); пикрат, т. пл. 128,5—130° (из разб. CH_3OH). Аналогично из 3-фенил-5-хлортиадиазола получают хлористый (3-фенил-1,2,4-тиадиазолил-5)-триметиламмоний, кристаллы с нерезкой т-рой плавления. К спирт. р-ру **IIб** прибавляют 80%-ный $N_2H_4 \cdot H_2O$ (~3 моля), упаривают, добавляют воду и отделяют 3-этилмеркапто-5-гидразинотиадиазол-1,2,4, выход ~100%, т. пл. 112—114° (разл.; из разб. CH_3OH); бензальгидразон, т. пл. 208° (из сп.). 48 *г* $(NH_4)_2CO_3$ в 200 *мл* CH_3OH насыщают H_2S, прибавляют по каплям 74 *г* **IIa**, не прерывая ток H_2S, добавляют 4-кратное кол-во воды и немного NH_4OH, нагревают (60°, 30 мин.), фильтрат осветляют углем, подкисляют и получают 3-метилмеркапто-5-меркаптотиадиазол-1,2,4 (**IV**), выход 55 *г*, т. пл. 150—151° (разл.; переосаждением из щел. р-ра). При многочасовом нагревании **IIж** с тиомочевиной в спирте и разложением изотиоурониевой соли 10%-ным NH_4OH (нагревание 10 мин.) получают 3-бензилмеркапто-5-меркаптотиадиазол-1,2,4 (**V**), т. пл. ~136° (разл.). При окислении измельченного **IV** 2 н. HNO_3 (50—60°, 15 мин.) образуется *бис*-(3-метилмеркапто-1,2,4-тиадиазолил-5)-дисульфид, т. пл. 112,5—113° (из CH_3OH). Из **IV** и вычисленного кол-ва NH_3 и CH_3J в спирте (~ 20°, 5 час.) при разбавлении водой получают 3,5-*бис*-метилмеркаптотиадиазол-1,2,4, т. пл. 40—41° (из разб. CH_3OH), который образуется также из **IIa** и NH_3 в CH_3OH при насыщении CH_3SH. Из **V** и $C_6H_5CH_2Cl$ в спирт. р-ре NH_3 (~20°, 2 дня) осаждают водой 3,5-*бис*-бензилмеркаптотиадиазол-1,2,4, т. пл. 51° (из сп.). **IV** и **IIa** (1 моль) в метанольном NH_3 (20°, несколько часов) дают *бис*-(3-метилмеркапто-1,2,4-тиадиазолил-5)-сульфид, выход ~100%, т. пл. 169,5—170° (из этилацетата 5 : 2). 2 *г* **IIa** в 8 *мл* конц. H_2SO_4 (~100°, 3 часа, выливают на лед и прибавляют разб. NH_4OH) дают 3-метилмеркапто-5-окситиадиазол-1,2,4, выход 65%, т. пл. 139—140° (из разб. CH_3OH). К р-ру 1,1 *г* KOH в 10 *мл* CH_3OH по каплям прибавляют 1,7 *г* **IIa**, разбавляют водой и отделяют 3-метилмеркапто-5-метокситиадиазол-1,2,4, выход ~100%, т. пл. 46—47° (из лигр.). К 0,23 *г* измельченного Na в 15 *мл* C_6H_6 прибавляют 2 *мл* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$, после исчезновения Na (4 часа) добавляют 1,7 *г* **IIa**, кипятят 6 час., фильтрат упаривают, обрабатывают разб. NH_4OH и при подкислении получают α-(3-метилмеркапто-1,2,4-тиадиазолил-5)-ацетоуксусный эфир (**VI**), выход 85%, т. пл. 119—120° (разл.; из CH_3OH). Аналогично с 2,9 *г* малонового эфира (нагревание 3 часа) получают (3-метилмеркапто-1,2,4-тиадиазолил-5)-малоновый эфир (**VII**), выход 60%, т. пл. ~ 143° (разл.; из CH_3OH). Также из 0,5 *г* Na, 5 *мл* $NCCH_2COOC_2H_5$ и 1,7 *г* **IIa** (нагревание 3 часа) выделяют (3-метилмеркапто-1,2,4-тиадиазолил-5)-циануксусный эфир, выход 80%, т. пл. >200° (нерезко из CH_3OH). 3,65 *г* **IIa**, 5 *мл* ацетилацетона и 3,5 *г* порошка K_2CO_3 в 25 *мл* CH_3OH оставляют при встряхивании на 24 часа, кипятят 6 час., через 12 час отгоняют бо́льшую часть CH_3OH, добавляют 40 *мл* воды и немного NH_3, нагревают коротко при 60—70° и подкисляют, выход α-(3-метилмеркапто-1,2,4-тиадиазолил-5-)-ацетилацетона 35%, т. пл. 144,5—145° (из CH_3OH). Р-р 2 *г* **VII** в 5—6 *мл* 75%-ной H_2SO_4 медленно

нагревают до 130°, выдерживают при этой т-ре до прекращения выделения газа 4—6 мин.) и выделяют (3-метилмеркапто-1,2,4-тиадиазолил-5)-уксусную к-ту, выход 70%, т. пл. 150—160° (разл.; из ацетона), которая получена также при добавлении 1,5 *мл* воды в р-р 0,4 *г* VI в 5 *мл* конц. H_2SO_4 без охлаждения. К-та с CH_2N_2 в эфире или со спиртом (H_2SO_4) дает этиловый эфир, т. пл. 70—71° (из ацетона-петр. эф.). Сообщение VIII см. РЖХим, 1957, 54430. Б. Дубинин

28824. α-Стирильные соединения лития, ртути и таллия. Борисов А. Е., Новикова Н. В. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 10, 1258—1260

Действием Li на RBr [R здесь и далее $C_6H_5C(=CH_2)$] получен RLi. Обменной р-цией RLi с $HgBr_2$ получена RHgBr, симметризованная в R_2Hg. Действием $HgCl_2$ в ацетоне на R_2Hg получена RHgCl. Р-цией RLi или R_2Hg с $TlBr_3$ (I) получен R_2TlBr (II). Из $TlCl_3$ (III) и R_2Hg получен R_2TlCl (IV). II с Hg в ацетоне образует R_2Hg. Получить Sn-органич. соединения действием $SnCl_2$ на R_2Hg или $SnBr_2$ ($SnCl_2$) на II не удалось. RLi получен из 54 ммолей Li в 140 *мл* эфира и 54 ммолей RBr в 25 *мл* эфира (1,5 часа, 8—10°). К полученному р-ру за 30 мин. добавляют 44 ммоля $HgBr_2$ при 8—10°, перемешивают 1 час и разлагают 1%-ным р-ром HBr, выход RHgBr 33%, т. пл. 89,5—90,5° (из ацетона). Из 0,02 моля RHgBr в 65 *мл* C_6H_6 действием сухого NH_3 за 1,5 часа получена R_2Hg, выход 82%, т. пл. 68—69° (из CH_3OH-ацетона). R_2Hg получена также с выходом 84% из 52 ммолей RHgBr в 5 *мл* ацетона и 10 *мл* воды, 2,8 ммоля $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ и 0,5 *г* NaOH в 12 *мл* воды. Из 2,4 ммоля R_2Hg в 2 *мл* ацетона и 2,4 ммоля $HgCl_2$ получена RHgCl, выход 86%, т. пл. 95—96°. К эфирному р-ру RLi добавляют р-р I в эфире, через 30 мин. разлагают 1%-ным р-ром HBr, выход II 22%, т. разл. 156—158°. II получен также (выход 67%) из 3,7 ммоля R_2Hg в 3 *мл* эфира и 1,8 ммоля I в 3,5 *мл* эфира. Аналогичным путем из R_2Hg и III получен IV, выход 70%, т. пл. 158—160°. Перемешиванием 2 ммолей II и 10 *г* Hg в 25 *мл* ацетона 5 час. при 40° получена R_2Hg с выходом 66%. С. Иоффе

28825. Реакции в системах трехбромистый бор — спирт. Буйвид, Джеррард, Лапперт (Reactions in boron tribromide — alcohol systems. Bujwid Z. J., Gerrard W., Lappert M. F.), Chemistry and Industry, 1957, № 42, 1386—1387 (англ.)

При смешении 1 моля BBr_3 и 3 молей C_4H_9OH (I) или *изо*-C_4H_9OH при 0° с 90%-ным выходом образуется (*н*-$C_4H_9O)_3B$ (II) или (*изо*-$C_4H_9O)_3B$ (III). Р-ция между BBr_3 и 2-C_4H_9OH приводит к $(2\text{-}C_4H_9O)_3B$ (IV) и 2-C_4H_9Br (V), а из *трет*-C_4H_9OH и BBr_3 получены лишь *трет*-C_4H_9Br (VI) и B_2O_3. Эквимолярные кол-ва BBr_3 и I реагируют при 0° с выделением HBr и образованием $C_4H_9OBBr_2$, распадающегося при повышении т-ры на C_4H_9Br (VII), B_2O_3 и BBr_3. Из продуктов р-ции III и I (1 : 2) при —80° после выдержки 1 час при 130°/20 *мм* выделена смесь *изо*-C_4H_9Br (VIII) и BBr_3, в остатке B_2O_3. При аналогичной обработке IV получено 89% V и 80% BBr_3 наряду с B_2O_3. При —80° смешаны 2 моля BBr_3 и 1 моль II, через 26 час. смесь обработана C_5H_5N, получено 90% неочищ. $C_4H_9OBBr_2 \cdot C_5H_5N$; медленно разлагается при 15°. При р-ции между 2 молями II или III и 1 молем BBr_3 выделены не соответствующие $(RO)_2BBr$, а продукты их распада — VII, VI иVIII, а также II, III и B_2O_3. В. Вавер

28826. Синтез некоторых алкилгалоидсиланов и кремнийуглеводородов. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Чернышева Т. И., Докл. АН СССР, 1957, 115, № 2, 326—329

Изучено присоединение $HSiCl_3$ (I) и $HSiBr_3$ (II) к изоамилену (III), нонену-1 (IV) и децену-1 (V). I и II присоединяются к IV и V в присутствии $(C_6H_5COO)_2$ (VI) с высокими выходами (60—70%), к III — с низкими (5—8%). Из 15 *г* IV, 32 *г* II и 4 *г* VI (85°, 30 час.) получен $C_9H_{19}SiBr_3$ (здесь и далее при описании синтезов перечисляются выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): 79,4, 154—157/5, 1,4764, 1,4590. Из 84 *г* IV, 90 *г* I и 5 *г* VI (85°, 30 час.) получен $C_9H_{19}SiCl_3$, 61, 121—123/5, 1,4498, 1,0645. Из 17 *г* V, 30 *г* II и 3 *г* VI (100°, 20 час.) получен $C_{10}H_{21}SiBr_3$, 74, 167—168,5, 1,4692, 1,3896. Из 80 *г* V. 80 *г* I и 5 *г* VI (100°, 20 час.) получен $C_{10}H_{21}SiCl_3$, 62,7, 137/10, 1,4528, 1,0540. Из 28,7 *г* гексадецена-1, 93 *г* I и 5 *г* VI (60°, 14 час.) получен $C_{16}H_{33}SiCl_3$, 29,7, 208/5, —, —. Из 30 *г* III, 42 *г* II и 3 *г* VI (40°, 15 час.) получен *изо*-$C_5H_{11}SiBr_3$, 8,5, 196—198/751, —, —. Из 70 *г* III, 136 *г* I и 5 *г* VI (40°, 15 час.) получен *изо*-$C_5H_{11}SiCl_3$ (VII), 5,1, 147,5—149/754, —, —. При нагревании смеси 41,5 *г* III, 81,5 *г* I и 2 *г* VI в автоклаве (100 *ат*, 100°, 3,5 часа) выход VII 11,14%. В отличие от I CH_3SiHCl_2 (VIII) присоединяется к IV и V со значительно меньшими выходами. Из 21 *г* IV, 110 *г* VIII и 5 *г* VI (80°, 36 час.) получен $C_9H_{19}(CH_3)SiCl_2$, 21,2, 115—117/5, 1,4548, 0,9931. Из 24 *г* V, 100 *г* VIII и 5 *г* VI (80°, 40 час.) получен $C_{10}H_{21}(CH_3)SiCl_2$, 38, 126—129/5, 1,4542, 0,9859. Полученные в-ва р-цией литийорганич. соединений (36°, 10 час.) переведены в следующие кремнийуглеводороды: *изо*-$C_5H_{11}Si(CH_3)_3$, 96,3, 133—134/751, 1,4064, 0,7295; $C_9H_{19}Si(CH_3)_3$, 88,8, 83—85/5, 1,4321, 0,7801; $C_7H_{15}Si(C_4H_9)_3$, 70, 144—146/2, 1,4508, 0,8053; $C_9H_{19}Si(C_4H_9)_3$, 68, 167—168/5, 1,4532, 0,8138; $C_{10}H_{21}Si(C_4H_9)_3$, 67, 176—178/5, 1,4538, 0,8139; $C_{16}H_{33}Si(C_4H_9)_3$, 60,4, 219—223/5, 1,4609, 0,8313; $C_9H_{19}(CH_3)Si(C_4H_9)_2$, 71,2, 160—162/5, 1,4521, 0,8115; $C_{10}H_{21}(CH_3)Si(C_4H_9)_2$, 63,4, 162—164/5, 1,4529, 0,8121. Г. Моцарев

28827. Прямой синтез этилхлорсиланов. Андрианов К. А., Голубцов С. А., Трофимова И. В., Денисова А. С., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 8, 1277—1279

Направление р-ции C_2H_5Cl с Si-Cu-контактной массой зависит не только от активности и состава массы, но и от эффективности контакта между газом и поверхностью твердой фазы и равномерности распределения т-ры в реакционной зоне. При достаточном контакте и отсутствии местных перегревов р-цию можно направить в сторону образования $(C_2H_5)_2SiCl_2$ (I) и $C_2H_5SiCl_3$. Описан способ получения этилхлорсиланов из C_2H_5Cl и Sn в «кипящем» слое, с производительностью 200—300 *г* смеси этилхлорсиланов с 1 *кг* массы в 1 час, выходы по C_2H_5Cl и Si до 50—55%, содержание I в продуктах р-ции до 40%. Г. Моцарев

28828. Каталитические превращения алкилдихлорсиланов и диалкилхлорсиланов в присутствии хлористого алюминия. Долгов Б. Н., Воронков М. Г., Борисов С. Н., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 3, 709—716

При нагревании $C_2H_5SiHCl_2$ (I), $C_4H_9SiHCl_2$ (II) или $(C_2H_5)_2SiHCl$ (III) с $AlCl_3$ диспропорционируются по схеме: $2\,R_nSiHCl_{3-n} \rightarrow R_nSiCl_{4-n} + R_nSiH_2Cl_{2-n}$, где $n = 1,2$. В случае $RSiHCl_2$ (IV) возможно и более глубокое превращение: $3\,\mathrm{IV} \rightarrow 2RSiCl_3 + RSiH_3$. Обсуждается механизм изученных р-ций. Выход продуктов диспропорционирования I (76—80%) не зависит от кол-ва $AlCl_3$. В присутствии 15—20% $AlCl_3$ из I образуется 37—38% $C_2H_5SiH_2Cl$ (IV) и 39—43% $C_2H_5SiCl_3$ (VI); при > 40% $AlCl_3$ получено 17—26% V и > 50% VI; в присутствии < 5—6% $AlCl_3$ р-ция не идет. При перегонке 81,2 *г* I над 33,5 *г* $AlCl_3$ (2 часа) выделено 7,3 *г* V, т. кип. 41—45°, 45,9 *г* I и 22,3 *г* VI, т. кип. 97—98°. Из 61,7 *г* I и 32 *г* $AlCl_3$ (кипячение 8 час. и перегонка) получено 0,1 *г* V, 27,9 *г* I и 22,3 *г* VI. При длительном кипячении I с $AlCl_3$ образуется исключительно VI и $C_2H_5SiH_3$. После нагревания 137 *г* I с 6,9 *г* $AlCl_3$ (230—240°, 50 *ати*, 40 час.) получено 7,2 *г* V, 50,1 *г* I, 28,4 *г* VI, 5,5 *г* $(C_2H_5)_2SiCl_2$ (VII). Приведены свойства в-в,

полученных из I (перечисляются т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): V, 43/751, 1,3975, 0,9013; VI, 98/753,5 1,4253, 1,2393; VII, 129,1/762, 1,4328, 1,0705. $FeCl_3$ в аналогичных условиях с I не взаимодействует. II реагирует с $AlCl_3$ медленнее, чем I. Перегонкой 66,1 *г* II над 28 *г* $AlCl_3$ выделено 3,1 *г* $C_4H_9SiH_2Cl$, 0,6 *г* $C_4H_9SiCl_3$ и 28,7 *г* непрореагировавшего II. Перегонка 30,9 *г* III над 3,1 *г* $AlCl_3$ приводит к $(C_2H_5)_2SiH_2$, выход ~50%, т. кип. 54—57°, $n^{20}D$ 1,3940, и VII, выход ~80%, т. кип. 129—130°, $n^{20}D$ 1,4313. Г. Моцарев

28829. **Термическая теломеризация олефинов с силанами, содержащими Si—H-связь.** **Несмеянов А. Н., Фрейдлина Р. Х., Чуковская Е. Ц.**, Докл. АН СССР, 1957, **115**, № 4, 734—736

Термической теломеризацией $C_6H_5SiCl_2H$ (I) с этиленом (II) получены $C_6H_5SiCl_2(CH_2CH_2)nH$ (III), где $n = 1$ (IIIa), $n = 2$ (IIIб) и $n = 3$ (IIIв). Для полученных III приводятся т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: IIIa, 84/7, 1,5180, 1,1490; IIIб, 90—91/3, 1,5140, 1,1181; IIIв, 115—118/3, 1,5100, 1,0832. Р-цией II с $(C_2H_5)_3SiH$ (IV) получены $(C_2H_5)_4Si$ (V), $(C_2H_5)_3Si(C_4H_9$-*н*) (VI) и фракции, содержащие высшие триэтилалкилсиланы. Из II и $(C_2H_5O)_3SiH$ выделить индивидуальных продуктов не удалось. Нагревают в автоклаве 35 *г* I (после продувки N_2) с II 3 часа при 280—300°, получено 43 *г* продукта, из которого выделено 14 *г* IIIa, 4,7 *г* IIIб и 3 *г* IIIв. Нагревают 90 *г* IV с II 4 часа при 300—310°, получено 119 *г* продукта, из которого выделено 15 *г* V, 8 *г* VI и 18,5 *г* фракции с т. кип. 70—110°/4 *мм*. С. Иоффе

28830. **Алкоксисиланы, содержащие кремний-водородные связи.** **Миллер, Пик, Небергалл** (Alkoxides of silicon containing silicon-hydrogen bonds. Miller Wendell S., Peake John S., Nebergall William H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 21, 5604—5606 (англ.)

Синтезированы $H_2Si(OR)_2$ (I) действием H_2SiBr_2 (II) на RONa. $C_6H_5SiH_2(OR)$ (III) и $C_6H_5SiH(OR)_2$ (IV) получены действием RONa на $C_6H_5SiH_2Br$ (V) либо в более чистом виде р-цией $C_6H_5SiH_3$ (VI) с ROH в присутствии Cu. $C_6H_{11}SiH_2OCH_3$ (выход 14%, т. кип. 140—150°/15 *мм*) получен из $C_6H_{11}SiH_2Br$ и CH_3ONa. К 0,13 моля II в 50 *мл* петр. эфира (N_2) при 0° за 4 часа добавляют суспензию 0,2 моля C_2H_5ONa, не содержащего спирта, в 150 *мл* петр. эфира, выход I ($R = C_2H_5$) 25%, т. кип. 90—92°/760 *мм*; неустойчив на воздухе, в запаянном сосуде через несколько дней полимеризуется; I ($R = C_3H_7$), т. кип. 136—140°/760 *мм*, I ($R = н$-C_4H_9), т. кип. 68—74°/12 *мм*. Из $C_6H_5SiCl_3$ действием $LiAlH_4$ получен VI, выход 74%, т. кип. 118—120°/760 *мм*. Действием HBr (газа) на р-р VI в эфире получен V. Из 0,3 моля V в 50 *мл* толуола и 0,2 моля CH_3ONa в петр. эфире при 0° получены загрязненные III ($R = CH_3$), выход 10,5%, и IV ($R = CH_3$), выход 20,6%. Из 0,1 моля V в 100 *мл* толуола и C_2H_5ONa получены III ($R = C_2H_5$), выход 19,7%, и IV ($R = C_2H_5$), выход 25,5%. К 0,3—0,5 моля VI с 2 *г* порошка Cu добавляют постепенно 0,3—0,5 моля абс. ROH. Приводятся для III и IV R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$, d_4^{25}: CH_3, 26, 60—65/10, 1,4845, 1,0051; CH_3, 12, 78—84/10, 1,5400, 1,0298; C_2H_5, 11,1, 60—67/10, 1,4771, 0,9350; C_2H_5, 5, 80—84/10, 1,4814, 0,9533; C_3H_7, 34,1, 44—48/5, 1,4838, 0,9430; C_3H_7, 8, 90—96/1,4, 1,4781, 0,9545; C_4H_9, 74,4, 52—57/0,7, 1,4820, 0,9408; C_4H_9, 14,3, 90—96/0,7, 1,4785, 0,9662. С. Иоффе

28831. **Триалкилфторсиланы.** **Воронков М. Г.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 4, 517—518

Описан синтез R_3SiF, где $R = CH_3$ (I), C_2H_5 (II), C_3H_7 (III) и C_4H_9 (IV), взаимодействием $R_3SiOSiR_3$, где $R = CH_3$ (V), C_2H_5 (VI), в конц. H_2SO_4 с KHF_2 или NH_4HF_2. I получен постепенным добавлением 1,5 моля KHF_2 к р-ру 1 моля V в 350—450 *мл* конц. H_2SO_4 (0°), выход I 85%, т. кип. 16,4°, d_4^0 0,7946. К охлажд. до 0° р-ру 0,1 моля VI в 50 *мл* H_2SO_4 прибавляют 0,15 моля KHF_2, смесь выдерживают 10 мин. при 0° и 30 мин. при 20° и экстрагируют петр. эфиром II, выход 85% т. кип. 109,4°, $n^{20}D$ 1,3900, d_4^{20} 0,8360, d_4^{25} 0,8326. Аналогично получены III, выход 86%, т. кип. 174,5°, $n^{20}D$ 1,4117, d_4^{20} 0,8384, d_4^{25} 0,8351 и IV, выход 88%, т. кип. 225,3°, $n^{20}D$ 1,4238, d_4^{20} 0,8404, d_4^{25} 0,8372. Приведены спектры комб. расс. II и IV. Г. Моцарев

28832. **Действие четыреххлористого кремния на хлорэтон.** **Шихлинский, Родзевич** (Działanie czterochlorku krzemu na chloreton. Szychliński Jerzy, Rodziewicz Włodzimierz), Roczn. chem., 1957, 31, № 1, 109—114 (польск.; рез. англ.)

Взаимодействием хлорэтона (I) и $SiCl_4$ получен с хорошим выходом $[CCl_3C(CH_3)_2O]_2Si(OH)_2$ (II), т. кип. 158—160°/3 *мм*, т. пл. 53—55°. 50 *г* I, 19 *г* $SiCl_4$ и 58 *г* C_5H_5N нагревают 6 час. Добавляют 650 *мл* безводн. эфира, кипятят 3 часа, отделяют $C_5H_5N \cdot HCl$, отгоняют эфир, выделено 20 *г* II. Атомы Cl в I затрудняют образование эфиров ортокремневой к-ты при р-ции с $SiCl_4$. S. Chudzyński

28833. **Синтез некоторых винилсиланов при помощи магнийхлорвинила.** **Розенберг, Уолберн, Станкович, Балинт, Рамсден** (Preparation of some vinylsilanes with vinylmagnesium chloride Rosenberg Sanders D., Walburn John J., Stankovich Theodore D., Balint Allen E., Ramsden Hugh E.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 10, 1200—1202 (англ.)

Действием $CH_2{=}CHMgCl$ (I) на силанхлориды синтезированы следующие в-ва (R везде $CH_2{=}CH$) (перечисляются выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$, d_4^{25}): $(CH_3)_3SiR$, 64, 55/760, 1,3898, 0,6917; $(CH_3)_2SiR_2$, 67,1, 80/760, 1,4182, 0,7408; CH_3SiR_3, 72, 107,6/760, 1,4411, 0,7692; R_4Si, 87,5, 130,6/760, 1,4611, 0,7926; $C_6H_5SiR_3$, 81,4, 39—41/0,05, 1,4932, 0,9159; $(C_6H_5)_2SiR_2$, 80, 130—131/0,05, 1,5350, 1,0092; $(C_6H_5)_3SiR$, 86,1, —, —, — (т. пл. 57—59,5°); R_3SiH, 54,7, 92,5/760, 1,4498, 0,7725; $(C_4H_9)_2SiR_2$, 81, 59—61/2, 1,4528, 0,7916. В типовом опыте к 15,6 моля I в 3680 *г* тетрагидрофурана (II) за 3 часа приливают 3,5 моля $SiCl_4$ в 8 *л* пентана и кипятят 5 час., после обычной обработки отгоняют II на колонке (75 теоретич. тарелок) при миним. флегмовом числе, затем перегоняют R_4Si без колонки. При получении высококипящих винилсиланов вместо пентана может быть применен гептан. В. Черкаев

28834. **Фотохимическое хлорирование этилсиланфторидов. Ориентирующее влияние фторсилильных групп.** **Пономаренко В. А., Снегова А. Д.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 8, 2067—2073

На основании хлорирования $(C_2H_5)_2SiF_2$ (I) и $C_2H_5SiF_3$ (II) установлено, что β-ориентирующее влияние фторсилильных групп возрастает по мере увеличения числа атомов F у Si в бо́льшей степени, чем в случае хлорсилильных групп. При хлорировании 150 *г* I с непрерывным выводом продуктов р-ции (максим. т-ра 110°, 27 час.) выделены $CH_3CHCl(C_2H_5)SiF_2$ (III) (здесь и далее при описании синтезов указаны выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): 30, 103,2/753,2, 1,3790, 1,1155, и $CH_2ClCH_2(C_2H_5)SiF_2$ (IV), 35, 125,5/751,1, 1,3900 и 1,1467. Побочно образуется $(C_2H_3Cl_2)C_2H_5SiF_2$ (V), —, 148,2/751,1, 1,4207, 1,3099. Хлорирование 61 *г* II (максим. т-ра 40°, 7,5 часа) приводит к $CH_3CHClSiF_3$, 7,4, 39,5/749,5, 1,3180, 1,2606, $CH_2ClCH_2SiF_3$, 32,4, 68,5/749,5 1,3418, 1,3661, и $C_2H_3Cl_2SiF_3$ (IV), 6 *г*, 91,7—92/749,5, 1,3750, 1,5007. Для выяснения строения V и VI изучены продукты хлорирования $CH_3CHClSiCl_3$ (VII), $CH_2ClCH_2SiCl_3$ (VIII) и $CCl_3CH_2CH_2Cl$ (IX). При хлорировании 192,5 *г* VII (максим. т-ра 179°, 8 час.) выделены $CH_3CCl_2SiCl_3$, выход 20,9%, т. кип. 152°/732 *мм*, т. пл. 109—111°, и $CH_2ClCHClSiCl_3$ (X), 17,4, 179/732, 1,4835,

1,5207. Действие Cl_2 на 136 *г* **VIII** (максим. т-ра 179°, 31 час) приводит к $CHCl_2CH_2SiCl_3$ (**XI**), **X**, выход 51,5%, и $C_2H_2Cl_3SiCl_3$ (смесь изомеров), 4,4, 80,5/17, 1,4910, 1,5908. Из продуктов хлорирования 115 *г* **IX** (максим. т-ра 184°, 32 часа) выделены $CCl_3CH_2CHCl_2$, 46,1, 79/24, 1,4980, 1,5736, и $CCl_3CHClCH_2Cl$, 14,3, 85,5—86/21, 1,5078, 1,6064. На основании этих данных **V** и **VI** приписано строение преимущественно β,β-дихлорэтилпроизводных. **IV**, в отличие от $CH_2ClCH_2Si(C_2H_5)Cl_2$, при нагревании с хинолином (**XII**) легко расщепляется. Из продуктов р-ции 35 *г* **IV** и 35 *г* **XII** выделено 3,1 *г* $C_2H_5SiCl_3$ и 1,6 *г* $(CH{=}CH_2)C_2H_5SiCl_2$, 119/742, 1,4420, 1,0737. **III** более стоек к дегидрохлорированию, чем $CH_3CHClSi(C_2H_5)Cl_2$ и **IV**. Из 36 *г* **III** и 37 *г* **XII** выделено немного $(CH{=}CH_2)C_2H_5SiF_2$, 5,3, 56/742, 1,3346, 0,9578; основное кол-во **III** остается неизмененным. Резкое различие в действии **XII** на **III** и **IV** объясняется стабилизирующим влиянием фторсилильных групп.

Г. Моцарев

28835. **Кремнеорганические производные борной кислоты — *трис*-(триалкилсилил)-бораты и полиборорганосилоксаны. Воронков М. Г., Згонник В. Н.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1476—1483

Описан синтез $(RR'_2SiO)_3B$ (**I**) по р-ции $3R_3SiOR' + B(OH)_3 \rightarrow I + 3R'OH$. Смесь 0,36 моля $(C_2H_5)_3SiOCH_3$ (**II**) и 0,1 моля $B(OH)_3$ нагревают 6 час., выделен **I** ($R = R' = C_2H_5$) (**Ia**), выход 94%, т. кип. 139—143°/2 *мм*, 310—312°/780 *мм*, $n^{20}D$ 1,4379, d_4^{20} 0,8918. При непосредственной перегонке **II** над H_3BO_3 без предварительного нагревания выход **Ia** 70%. Аналогично получены другие **I** (перечисляются R,R′, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3, C_2H_5, 73, 131—133/5, 1,4225, 0,8751; CH_3, C_3H_7, 74, 157—160/1, 1,4332, 0,8668. При попытках получения **I** ($R = R' = CH_3$) (**Iб**) нагреванием 0,3 моля $(CH_3)_3SiOC_2H_5$ и 0,1 моля $B(OH)_3$ до кипения выделены $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ (**III**) и $B(OC_2H_5)_3$ (**IV**), т. кип. 119°/762 *мм*, $n^{20}D$ 1,3772; в присутствии 0,2 *г* n-$CH_3C_6H_4SO_3H$ наряду с **III** и **IV** образуется **Iб**, выход 3—7%. Смесь 0,93 моля **III** и 0,6 моля B_2O_3 нагревают при 350° 27 час., выход **Iб** 20%, т. кип. 184,5°/776 *мм*, $n^{20}D$ 1,3860, d_4^{20} 0,8285. Установлена возможность получения **I** р-цией $3R_3SiCl$ с $B(OH)_3$, выход ~ 25%. На примере **Ia** показана возможность получения **I** р-цией $B(OR)_3$ с $R_3'SiOH$ в присутствии $R_3'SiONa$ или с $R_3'SiCl$ в присутствии $FeCl_3$. **I** легко гидролизуются водой, особенно в присутствии щелочей и сильных к-т. При медленной перегонке смеси 0,15 моля $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$ (**V**) и 0,05 моля $B(OH)_3$ при 78—80° получают спирт и **IV** (4,5 *г*). Из 0,3 моля $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ (**VI**) и 0,3 моля $B(OH)_3$ получен только спирт с выходом 97%. Аналогично перегонкой смеси 0,3 моля $Si(OC_2H_5)_4$ и 0,4 моля $B(OH)_3$ получен спирт, выход 89%. B_2O_3 гладко реагирует с $Si(OR)_4$ с образованием $B(OR)_3$. При взаимодействии $B(OH)_3$ с **V** (1 : 3) получен вязкий полимер состава $[B_2O_3 \cdot 6(CH_3)_2SiO]n$; р-ция $B(OH)_3$ с **VI** (1 : 1) приводит к полимеру состава $(B_2O_3 \cdot 4CH_3SiO_{1,5})n$. При нагревании $(CH_3)_2SiCl_2$ с $B(OH)_3$ (3 : 2) получен полимер состава $[B_2O_3 \cdot 3(CH_3)_2SiO]n$. Эти соединения не изменяются при 300—350° и гидролизуются с расщеплением Si—O—B-связей.

Г. Моцарев

28836. **О реакции органогидроксисиланов с изоцианатами. Синтез кремнийорганических уретанов. Астахин В. В., Лосев И. П., Андрианов К. А.,** Докл. АН СССР, 1957, 113, № 3, 581—584

Изучена р-ция $R_2R'SiOH$ (**Ia-в**) (здесь и далее **а** $R = R' = C_2H_5$; **б** $R = C_2H_5$, $R' = C_3H_7$; **в** $R = C_2H_5$, $R' = C_4H_9$) с *м*-толуилендиизоционатом (**II**), приводящая к 1-CH_3-2,4-$(NHCOOSiR_2R')_2C_6H_3$ (**IIIa — в**), перекристаллизованных из толуола. Смесь 0,25 моля **II** и 1 моля **Ia** нагревают 1 час при 80—85°, через 12 час. (20°) продукт р-ции промывают бензином, т. пл. **IIIa** 152—153°. Аналогично из 0,25 моля **II** и 0,5 моля **Iб** получен **IIIб**, т. пл. 140—141°; из 0,25 моля **II** и 0,5 моля **Iв** выделен **IIIв**, т. пл. 104—106°. Для получения **Iб** к р-ру 100 *г* $(C_2H_5)_2C_3H_7SiCl$ в 0,5 *л* эфира добавляют 1 н. NaOH в присутствии фенолфталеина до появления розового окрашивания (—5 до —2°), выход **Iб** 66 *г*, т. кип. 171—172°/747 *мм*, $n^{20}D$ 1,4365, d_4^{20} 0,8598. К 314 *г* $(C_2H_5)_2SiCl_2$ в 400 *мл* эфира добавляют эфирный р-р C_4H_9MgBr (из 274 *г* C_4H_9Br), нагревают 8—10 час. до кипения и выделяют $(C_2H_5)_2C_4H_9SiCl$ (**IV**), выход 60%, т. кип. 181—182°/744 *мм*, $n^{20}D$ 1,4410, d_4^{20} 0,8985. Из 100 *г* **IV** аналогично **Iб** получено 68 *г* **Iв**, т. кип. 190°/744 *мм*, $n^{20}D$ 1,4390, d_4^{20} 0,8608.

Г. Моцарев

28837. **Исследования в области синтеза и превращений непредельных кремнеорганических соединений. Сообщение 2. Синтез третичных трехатомных γ-кремнесодержащих спиртов ацетиленового ряда. Шихиев И. А., Шостаковский М. Ф., Комаров Н. В. Каюенко Л. А.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 9, 1139—1141

$(CH_3)_2(OMgBr)CC{\equiv}CMgBr$ реагирует с $HSiCl_3$ (**I**), CH_3SiCl_3 (**II**) и $CH_2{=}CHSiCl_3$ (**III**) с образованием $RSi[C{\equiv}CC(CH_3)_2OH]_3$ (**IVa—в**), где **а** R = H, **б** $R = CH_3$, **в** $R = CH_2{=}CH$. К 29 *г* Mg и 600 *мл* эфира постепенно прибавляют 1,2 моля C_2H_5Br, смесь нагревают 30 мин., охлаждают до —10° и добавляют 0,64 моля диметилэтинилкарбинола (**V**), через ~12 час. добавляют 1 *г* Cr_2Cl_2, 0,5 *г* $HgCl_2$ и 0,2 моля **I**, нагревают 12—15 час. при 34—35° и разлагают 10%-ной HCl; после обычной обработки выделен **IVa**, выход 53,4%, т. пл. 163—163,5° (из диоксана). Аналогично получен **IVб** (из 1 моля Mg, 1 моля C_2H_5Br, 0,5 моля **V** и 0,166 моля **II**), выход 92%, т. пл. 214° (из диоксана), и **IVв** (из 1,2 моля Mg, 1,2 моля C_2H_5Br, 0,6 моля **V** и 0,2 моля **III**), выход 65,7%, т. пл. 172,5—173° (из диоксана). Сообщение I см. РЖХим, 1957, 48024

Г. Моцарев

28838. **Линейные диметилполисилоксаны с концевыми метоксигруппами. Лясоцкий** (Szereg dwumetylopolisiloksanów liniowych o łańcuchach zakończonych grupami metoksylowymi. Lasocki Zygmunt), Roczn. chem., 1957, **31**, № 1, 305—307 (польск.; рез. англ.)

Частичный гидролиз диметилметоксисилоксана при помощи 0,5%-ного NaOH в 80%-ном CH_3OH в мол. отношении 1 : 0,75 ведет к смеси продуктов, из которых вакуум-перегонкой на колонке в 1 *м* выделены $CH_3O[Si(CH_3)_2O]_nCH_3$, где n = от 2 до 10. Приводится значение n, т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$, d_4^{25}: 4, 104/13, 1,3903, 0,9299; 5, 129/13, 1,3929, 0,9384.

S. Chudzyński

28839. **Реакция алкилирования хлорэфиров ортокремневой кислоты и метилэтоксихлорсиланов. Андрианов К. А., Голубцов С. А., Маклашина Т. С., Лобусевич Н. П.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 4, 914—917

$Cl_{4-n}Si(OC_2H_5)_n$ (**I**) и $CH_3SiCl_{3-n}(OC_2H_5)_n$ (**II**) реагируют с Mg и C_2H_5Cl в толуоле в присутствии ~1% эфира с образованием продуктов, которые при гидролизе дают смесь жидких $[(C_2H_5)_2SiO]_n$ (**III**) и $[CH_3(C_2H_5)SiO]_n$(**IV**). К 44,5 *г* Mg (50°) добавляют смесь 3 *мл* C_2H_5Cl и 3 *мл* эфира, после начала р-ции прибавляют при 45—50° 150 *г* **I** (продукт р-ции 255 *г* $SiCl_4$ с 103,5 *г* абс. сп.), 136 *г* C_2H_5Cl, 327 *г* толуола и 3 *мл* эфира (4—5 час.), нагревают 2—3 часа до 100°, охлаждают и гидролизуют 400 *г* воды и 50 *г* 30%-ной HCl (30—40°), выход **III** 72% (по $SiCl_4$) и 82,5% (по **I**). Аналогично из 28,8 *г* Mg, 146 *г* **II** (из 897 *г* CH_3SiCl_3 и 332 *г* сп.), 82,2 *г* C_2H_5Cl, 192 *г* толуола и 2 *мл* эфира, выход **IV** 85,3% (по CH_3SiCl_3), 94,2% (по **II**). Приведены результаты частичной этерификации и этилирования при различных соотношениях между $SiCl_4$, CH_3SiCl_3 и спиртом. Оптимальный выход при алкили-

рования I и II достигается при этерификации 40—50% атомов Cl в молекуле $SiCl_4$ или CH_3SiCl_3. Г. Моцарев

28840. **Реакции взаимодействия кремнийорганических соединений с хлорангидридами фосфора.** Крешков А. П., Каратеев Д. А., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2715—2720

Изучены р-ции $Si(OR)_4$ (**Iа—д**), где а R = CH_3, б R = C_2H_5, в R = *н*-C_4H_9, г R = C_6H_5, д R = *о*-$CH_3C_6H_4$, с $POCl_3$ и PCl_3. При кипячении 0,2 моля **Iа** (15 мин.) или **Iб** (3 часа) или 0,1 моля **Iв** (4 часа) с 0,1 моля $POCl_3$ образуются соответственно следующие полимерные в-ва (перечисляются состав, выход в %, d^{20}): $Si_4P_3C_8H_{13}O_{19}$, 75—80, 2,01; $Si_2P_2C_2H_{10}O_{12}$, 25—30, 1,68; $Si_2P_2C_4H_{16}O_{15}$, 30—35, 1,73. Из смеси эквимолярных кол-в **Iг** и PCl_3 или **Iд** и $POCl_3$ (кипячение 15 час. в 30 *мл* C_6H_6) получены $P(OC_6H_5)_3$ (здесь и для следующего в-ва приведены выход в %, т. кип. в °C/758 *мм*, d_4^{20}): 20—30, 359—360, 1,181, и $PO(OC_6H_4CH_3$-*о*$)$, 20—30, 409—410, 1,7905. Приведены подтвержденные ИК-спектрами данные о строении звена макромолекулы полимеров. Г. Моцарев

28841. **Синтез 1-*n*-гексаметилвинилэтилсилоксанов.** Адрианов К. А., Курашева Н. А. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 8, 956—961

Согидролизом винилэтилдихлорсилана (I) и триметилхлорсилана (II) при 28—30° получены следующие $(CH_3)_3SiO[Si(C_2H_5)(CH{=}CH_2)O]_nSi(CH_3)_3$ (**III**) (перечисляются *n*, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): 1, 29,8, 45—48/5, 1,4011, 0,8421; 2, 21, 98—100/5, 1,4157, 0,8982; 3, 25, 145—152/5, 1,4215, 0,9235; 4, 9,25, 171—190/5, 1,4284, 0,9457. По коэф. вязкости (—15° до 120°) **III** близки к линейным полидиметилсилоксанам; значения энергии активации вязкого течения **III** несколько выше, чем у полидиметилсилоксанов. Согидролизом винилтрихлорсилана (**IV**) и **II** при 80—86° получен винилнонаметилтетрасилоксан, выход 4,4%, т. кип. 133—140/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4099, d_4^{20} 0,9432. **I** получен из **IV** и C_2H_5MgBr, выход 28,9%, т. кип. 127—128°, $n^{20}D$ 1,4302, d_4^{20} 1,0416. Из **I** обычными методами синтезированы $CH_2{=}CHSi(C_2H_5)(OR)_2$ (перечисляются R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): C_2H_5, 30,2, 149—152, 1,4062, 0,8850; $COCH_3$, 42,8, 54—56/4, 1,4165, 1,0216; C_4H_9, 24,3, 71—78/5, 1,4146, 0,8509; *изо*-C_4H_9, 45,7, 60—61/4, 1,1439, 0,8494. В. Черкаев

28842. **Аналоги неопентильной группы. I. Получение и некоторые реакции расщепления триметилсилилметильных замещенных соединений олова.** Сейферт (Neopentyl group analogs. I. The preparation and some cleavage reactions of trimethylsilylmethyl-subsitituted tin compounds. Seyferth Dietmar), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 5881—5884 (англ.)

Синтезированы $RSn(CH_3)_3$ [**I**, здесь и далее R = $(CH_3)_3SiCH_2$], R_4Sn (**II**) и $R_2SnR'_2$ (**III**), где R' = CH_3 (**IIIа**), $CH_2{=}CH$ (**IIIб**), *н*-C_4H_9 (**IIIв**) и C_6H_5 (**IIIг**), р-цией Гриньяра в тетрагидрофуране (**IV**). Приведены для **I—III** выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$, d_4^{25}: **I**, 86,2, 64—65/24, 1,4594, 1,136; **II**, 83,5, 94/0,2, 1,4839, 1,018; **IIIа**, 94, 55/0,7 (62/1,3), 1,4702, 1,073; **IIIб**, 79,5, 93—94/3,4, 1,4826, 1,078; **IIIв**, 91, 98/0,45, 1,4777, 1,027; **IIIг**, 88,4, 137/0,35 (130—132/0,2), 1,5499, 1,149. Изучены расщепления **IIIа**, **IIIв** и **IIIг** действием J_2, Br_2, HBr, $HgBr_2$ и CF_3COOH (приводятся исходное в-во, расщепляющий агент, полученные в-ва, выходы в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$): **IIIа**, J_2, $R_2(CH_3)SnJ$, 81,4, 85—86/0,35, 1,5268, **IIIв**, J_2, R_2(*н*-C_4H_9)SnJ, 93,5, 105/0,4, 1,5257; **IIIг**, J_2, R_2SnJ_2, 83, —, —, т. пл. 34,6—35,4°, и C_6H_5J, 96, —, —; **II**, J_2, R_3SnJ, 76,5, 105/0,3, 1,5237, и RJ, 78,5, —, —; **IIIа**, Br_2, $R(CH_3)_2SnBr$ (**V**), 31,4, 50/0,35, 1,5101, и $R_2(CH_3)SnBr$ (**VI**), 56, 73/0,18, 1,5018; **IIIв**, Br_2, эквимолярная смесь R(*н*-C_4H_9)$_2$SnBr (**VII**), 91/0,2, 1,5037, и R_2(*н*-C_4H_9)SnBr; **IIIа**, HBr, **V**, 52, **VI**, 43, и $(CH_3)_4Si$ (**VIII**), 54,3; **IIIв**, HBr, **VII**, 97, и **VIII**, 98; **IIIг**, HBr, R_2SnBr_2, 98, т. пл. 38,6—39,8; **IIIа**, $HgBr_2$, CH_3HgBr, 94; **IIIв**, CF_3COOH, R(*н*-C_4H_9)$_2$SnOOCCF$_3$, 54,7, т. пл. 62—63,4°, и **VIII**, 26,2. Для получения **IIIа** к р-ру RMgCl (из 0,327 моля RCl в 200 *мл* **IV**) добавляют 0,125 моля $(CH_3)_2SnCl_2$ в 70 *мл* **IV** и кипятят 20 час. **IIIб** получен из 0,083 моля R_2SnBr_2 и 0,35 моля $CH_2{=}CHMgBr$. Расщепление **III** при помощи J_2 проведено в ксилоле с отгонкой большей части его и повышении т-ры до ~175°. Расщепление **III** действием Br_2 проведено при ~20° в CCl_4. Расщепление действием HBr проведено в $CHCl_3$ или в CH_2Cl_2 при —78°. Для расщепления **IIIв** при помощи CF_3COOH перемешивают смесь 30 мин. при ~20°, 2 часа при 60° и 3 часа при 80°. Для расщепления **IIIа** кипятят его с спирт. р-ром $HgBr_2$ 45 час. Из 0,01 моля R_2SnBr_2 в 15 *мл* эфира и 0,02 моля KOH в 10 *мл* воды получен полимерный R_2SnO, т. пл. 145—160°. Из 9,1 ммоля R_2SnJ_2 в спирте и 9,1 ммоля $Na_2S \cdot 9H_2O$ при насыщении H_2S получен R_2SnS в виде смеси тримера и тетрамера с т. пл. 74,4—75,5° и высшие полимеры с т. пл. 150—165°. С. Иоффе

28843. **Синтез алкилалкоксиацетоксисиланов.** Андрианов К. А., Жданов А. А., Богданова А. А., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 8, 2073—2075

При р-ции $CH_3Si(OCOCH_3)_3$ (**I**) и $(CH_3)_2Si(OCOCH_3)_2$ (**II**) с *изо*-$C_5H_{11}OH$ (**III**), $HOCH_2CH_2OH$ (**IV**) или $CH_2{=}C(CH_3)COOCH_2CH_2OH$ (**V**) ацетоксигруппы замещаются алкоксигруппами с выделением CH_3COOH. При взаимодействии 65 *г* **I** с 26 *г* **III** (54°, 25 мин.; 20—25°, 1 час) получен $CH_3Si(OCOCH_3)_2(OC_5H_{11}$-*изо*$)$, т. кип. 106—108°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4065, d_4^{20} 1,0220. Аналогично из 65 *г* **I** и 52 *г* **III** получен $CH_3Si(OCOCH_3)(OC_5H_{11})_2$, т. кип. 129—130°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4083, d_4^{20} 0,9269. Из продуктов р-ции 88 *г* **II** и 31 *г* **IV** выделен циклич. эфир гликоля и диметилсиландиола. Взаимодействие 220 *г* **I** с 130 *г* **V** приводит к $CH_3Si(OCOCH_3)_2OCH_2CH_2OCOC(CH_3){=}CH_2$ (т. кип. 133—134°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4335, d_4^{20} 1,1516) легко полимеризующемуся при нагревании в присутствии инициаторов и гидролизующемуся водой с образованием полимерных продуктов. Г. Моцарев

28844. **О прочности кремнеуглеродной связи в хлорфенилтрихлорсиланах и хлорфенилэтилдихлорсиланах.** Андрианов К. А., Одинец В. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 8, 962—967

При гидролизе $RSiCl_3$ (**I**) и $R(C_2H_5)SiCl_2$ (**II**), где R — хлорзамещ. фенильный радикал, при 38—40° в 10—16%-ном р-ре NaOH или 10—14%-ном р-ре HCl связи Si—C сохраняются и образуются только $(Cl_nC_6H_{5-n}SiO_{1,5})_x$ и $[Cl_nC_6H_{5-n}(C_2H_5)SiO]_x$. **I** получены хлорированием $C_6H_5SiCl_3$ при 70—80° в присутствии 0,5 вес. % $FeCl_3$ (перечисляются R, т. кип. в °C/*мм*, d_4^{20}): 3-хлорфенил, 90—95/10, 1,4102; 1,3-дихлорфенил, 105—110/10, 1,4801; 1,3,5-трихлорфенил, 123—125/10, 1,5530; 1,2,3,5-тетрахлорфенил, 135—137/10, 1,6210; 1,2,3,4,5-пентахлорфенил, 147—150/10, —. **II** синтезированы из **I** и C_2H_5MgBr (те же показатели): 3-хлорфенил, 116—118/7, 1,2947; 1,3-дихлорфенил, 130—132/10, 1,4381; 1,3,5-трихлорфенил, 142—144/12, 1,4921; 1,2,3,5-тетрахлорфенил, 123—125/3, 1,5396. В. Черкаев

28845. **Новые методы синтеза *трис*-(триалкилсилил)-фосфатов.** Воронков М. Г., Згонник В. Н., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1483—1486

Описан синтез $(RR'_2SiO)_3PO$ (**I**) р-цией H_3PO_4 с RR'_2SiOR'' взаимодействием RR'_2SiCl с H_3PO_4 и р-цией $(RO)_3PO$ с RR'_2SiX. 0,4 моля $(C_2H_5)_3SiOCH_3$ медленно перегоняют над 0,1 моля H_3PO_4, выделен **I** (R = R' = C_2H_5) (**Iа**) (здесь и далее при описании в-в перечисляются выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): 74, 183—186/3, 1,4455, 0,9668. Аналогично получены **I** (R = CH_3, R' = C_2H_5), 40, 145—147/1, 1,4302, 0,9474, и

I ($R = CH_3$, $R' = C_3H_7$), 50, 221—224/10, 1,4380, 0,9326. Смесь 0,61 моля $(CH_3)_3SiCl$, 0,195 моля H_3PO_4 кипятят 6 час. до прекращения выделения HCl, выделен **I** ($R = CH_3$), 35, 91—93/5, 1,4082, 0,9650; побочно образуются соответствующие гексаалкилдисилоксаны. Перегонкой смеси 0,095 моля $(C_2H_5O)_3PO$ (**II**) и 0,31 моля $(C_2H_5)_3SiBr$ получен **Ia**, выход 64%, т. кип. 240—243°/20 *мм*. **Ia** получен также с выходом 41% нагреванием смеси 0,15 моля $(C_2H_5)_3SiCl$ и 0,05 моля **II** в присутствии 0,2 *г* безводн. $FeCl_3$ (9 час.) до прекращения выделения C_2H_5Cl. **I** легко гидролизуются водой, водн. р-рами сильных к-т и оснований, расщепляются NaBr с образованием дисилоксанов. Смесь 0,3 моля $(CH_3)_2SiCl_2$ и 0,2 моля H_3PO_4 нагревают 6 час. и 4 часа в вакууме до прекращения выделения HCl, получен вязкий прозрачный растворимый полимер, гидролизующийся водой. Г. Моцарев

28846. **Сложные кремнеорганические эфиры кремнеорганических кислот. Долгов Б. Н., Кухарская Э. В., Андреев Д. Н.** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 8, 968—971

Взаимодействием $CH_3CH_2COOSiR_3$ (**I**) $R'_3SiCH_2CH_2COOH$ (**II**) синтезированы с отщеплением C_2H_5COOH следующие $R'_3SiCH_2CH_2COOSiR_3$ (**III**) (перечисляются R, R′, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}); C_2H_5, CH_3 (**IIIa**), 41,9, 112—114,6 1,4372, 0,8812; C_2H_5, $R'_3 = CH_3 + (C_2H_5)_2$, 76,1, 137,5/2, 1,4473, 0,8905. Р-цией 2 молей **I** и 1 моля $(HOOCCH_2CH_2SiR'_2)_2O$ (**IV**) получены следующие $(R_3SiOOCCH_2CH_2SiR'_2)_2O$ (**V**) (те же показатели): C_2H_5, CH_3, 58,8, 170—172/6, 1,4405, 0,9213; C_2H_5, C_2H_5, 37,1, 178—181/1, 1,4480, 0,9251. Для получения **IIIa** смесь 0,1 моля **II** ($R' = CH_3$) и 0,13 моля **I** ($R = C_2H_5$) нагревают 6 час. при 190—200°. Метилдиэтилсилилпропионовая к-та (**VI**) синтезирована следующим образом. К Na-малоновому эфиру (из 2 молей малонового эфира, 1,85 *г-атома* Na и 1 *л* абс. спирта) прибавляют 1,85 моля метилдиэтилхлорметилсилана, получают метилдиэтилсилилметилмалонат (**VII**), выход 63,2%, т. кип. 141°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4408, d_4^{20} 0,9681; к р-ру 255,4 *г* KOH в 255 *мл* воды при 90° добавляют 1,14 моля **VII**, нагревают 1,5 часа, упаривают, добавляют 0,4 *л* воды и 597 *мл* конц. HCl и выделяют **VI**, выход 75,3%, т. кип. 138,5°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4455, d_4^{20} 0,9306. К 98 *мл* конц. H_2SO_4 за 1 час прибавляют 96,6 *г* **VI**, перемешивают 1,5—2 часа и выливают на лед, выход $[HOOCCH_2CH_2Si(C_2H_5)_2]_2O$ 83,7%, т. кип. 154—155°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4645, d_4^{20} 1,0356. Из 0,1 моля $(C_2H_5COO)_2Si(CH_3)_2$ и 0,25 моля **II** ($R' = CH_3$) получен $[(CH_3)_3SiCH_2CH_2COO]_2Si(CH_3)_2$, выход 59,2%, т. кип. 151,5°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4368, d_4^{20} 0,9407. В. Черкаев

28847. **Действие сероводорода на диалкилхлорфосфиты. Михальский, Кравецкий** (Action of hydrogen sulphide on dialkyl chlorophosphites. **Michalski J., Krawiecki Cz.**), Chemistry and Industry, 1957, № 40, 1323—1324 (англ.)

Взаимодействием $(RO)_2PCl$ (**I**) в присутствии $(C_2H_5)_3N$ (**II**) с менее чем мол. кол-вом H_2S получен наряду с $(RO)_2P(S)H$ (**III**) с малым выходом $[(RO)_2P]_2S$ (**IV**), являющийся промежуточным продуктом в этой р-ции. При р-ции **I** с H_2S в присутствии C_5H_5N образуется только **III**. Конденсацией **I** с **III** в присутствии **II** получен **IV** с хорошим выходом. **IV** ($R = C_2H_5$), т. кип. 66—68°/0,05 *мм*, вязкое бесцветное масло, при действии H_2S и каталитич. кол-в **II** превращается в **III** ($R = C_2H_5$). **IV** легко окисляется на воздухе с образованием $[(C_2H_5O)_2P(O)]_2S$, т. кип. 86—88°/0,1 *мм*. При добавлении **IV** к смеси первичного амина и карбоновой к-ты образуются амиды. С. Иоффе

28848. **Новый синтетический метод получения тетрафенилфосфонийгалогенидов. Хирусава, Оку, Ямамото** (Neue synthetische Methode von Tetraphenyl-Phosphoniumhalogeniden. **Horusawa Yôichi, Oku Mitsuo, Yamamoto Kazumi**), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 6, 667—670 (нем.)

Предложен метод получения $(C_6H_5)_4PX$ (**Ia—в**, где **а** X = Br, **б** X = J, **в** X = Cl) из $(C_6H_5)_3P$ (**II**) и C_6H_5X в CH_3OH в присутствии каталитич. кол-в NiX_2. 0,1 моля **II**, 0,1 моля сухого C_6H_5Br, 0,0014 моля $NiBr_2$ и 0,5 моля CH_3OH после вытеснения воздуха N_2 нагревают в автоклаве 5 час. при 160°, выход дигидрата **Ia** 80%, т. пл. 287°, выход **Iб** из **I** и C_6H_5J 90%, т. пл. 333°. Выход $\mathbf{I в} \cdot 5H_2O$ из **I** и C_6H_5Cl при 180° 23%, при 230° 60%, т. пл. 265°. Предполагается промежуточное образование при р-ции $[(C_6H_5)_3P]_2NiX_2 \cdot 2C_6H_5X$, распадающегося на **I** и NiX_2. С. Иоффе

28849. **Синтез и исследование некоторых виниловых эфиров кислот фосфора. Гефтер Е. Л., Кабачник М. И.**, Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 3, 541—544

При действии избытка CH_3CHO и $(C_2H_5)_3N$ на хлорангидриды к-т фосфора при охлаждении и перемешивании образуются с выходом 30—35% виниловые эфиры к-т фосфора. Приводятся для $RPO(OCH{=}CH_2)_2$ (**I**) значения R, т. кип. в °С/ *мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: CH_3, 64—65/8, 1,4394, 1,1097; C_2H_5 (**Ia**), 60—61/5—5,5, 1,4409, 1,0707; $ClCH_2$, 66—67/1, 1,4636, 1,2458; C_6H_5, 110—111/1,5—2, 1,5144, 1,1589; $CH_2{=}CH$, 49—50/1,5—2, 1,4530, 1,1020. То же для $CH_3PO(OCH{=}CH_2)(OR)$: CH_2CH_2Cl, 96—98/3,5—4, 1,4540, 1,2351; C_4H_9, 63—65/2,5—3, 1,4278, 1,0208; $C_6H_5(CH_3)PO(OCH{=}CH_2)$, 102—104/2, 1,5224, 1,1166; $C_6H_4OP(OCH{=}CH_2)O$ (цикл), 71/2—2,5, 1,5357, 1,2306; $OCH_2CH_2OPOCH{=}CH_2$ (цикл), 58—59/15, 1,4577, 1,1672; $PO(OCH{=}CH_2)_3$, 84—85/10, 1,4314, 1,1240. При переэтерификации **Ia** CH_3COOH образуется винилацетат. При полимеризации полученных моновиниловых эфиров при 50—70° в присутствии $(C_6H_5COO)_2$ (0,7—1,9%) образуются низкомолекулярные в-ва линейного строения; в случае ди- и тривиниловых эфиров образуются пространственные сетчатые полимеры, нерастворимые в органич. растворителях. С. Иоффе

28850. **Диалкиламиды трихлорфосфазосерной кислоты и хлорангидриды N,N-диалкилсульфамид-N′-фосфорной кислоты. Кирсанов А. В., Некрасова З. Д.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 5, 1253—1256

Реакцией $R_2NSO_2NH_2$ (**Ia, б**; здесь и далее **а** $R = CH_3$, **б** $R = C_2H_5$) и PCl_5 получены $R_2NSO_2N = PCl_3$ (**IIa—б**). Гидролизом **II** действием безводн. HCOOH получены последовательно $R_2NSO_2NHP(O)Cl_2$ (**III**), $R_2NSO_2NHP(O)Cl(OH)$ (**IV**) и $R_2NSO_2NHP(O)(OH)_2$ (**V**). Смесь 30 *мл* CCl_4, 0,04 моля **Ia** и 0,04 моля PCl_5 нагревают при 85—100° 1 час, выход **IIa** 99%, т. пл. 73—75°. **IIa** медленно реагирует с водой, бурно со спиртами. Смесь 0,05 моля **Iб** и 0,05 моля PCl_5 нагревают при 80° 20 мин. и HCl-газ удаляют в вакууме при 80°, выход **IIб** колич., $n^{20}D$ 1,5072, d_4^{20} 1,4665. **Iб** получен из $(C_2H_5)_2NSO_2Cl$ и NH_3, т. пл. 46—47° (из CCl_4). К р-ру 0,01 моля **IIa** в 10 *мл* C_6H_6 добавляют 0,01 моля HCOOH, через 12 час. отделяют **IIIa**, выход 93%, т. пл. 110—112° (из CCl_4). **IIIa** с водой реагирует медленнее, чем **IIa**. Выход **IIIб** колич., т. пл. 70—72° (из CCl_4). Смесь 0,01 моля **IIIa** и 0,01 моля HCOOH в 50 *мл* C_6H_6 кипятят 5 час., выход **IVa** 60%, т. пл. 74—80° (разл.). Выход **IVб** 66,2%, в-во (масло) переосаждают из р-ра в C_6H_6 петр. эфиром. Смесь 0,01 моля **IVa** и 0,02 моля HCOOH в 50 *мл* диоксана кипятят 10 час., выход **Va** 92,1%, т. пл. 187—189° (разл.). Для **Vб** выход 81%, т. пл. 80—95°. В. Гиляров

28851. **Синтез смешанных эфироамидов монотио- и дитиопирофосфорной кислот. Никоноров К. В., Сперанская З. Г.** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 9, 1059—1063

Синтезированы $[(CH_3)_2N]_2P(O)OP(S)(OR)_2$ (I)

$[(C_2H_5)_2N]_2P(S)OP(S)(OR)_2$ **(II)**. **I** получены действием $[(CH_3)_2N]_2POCl$ (III) на $(RO)_2P(S)OH$ **(IV)** в присутствии $(C_2H_5)_3N$ (V). **II** получены взаимодействием $[(C_2H_5)_2N]_2PCl$ **(VI)** с **IV** в присутствии **V** с последующим присоединением S без выделения промежуточного продукта. Нагревают 0,1 моля $(RO)_2POH$ **(VII)** при 60° 1 час с 0,1 моля S и 0,1 моля **V**, к полученной IV прибавляют 0,1 моля **III** и перемешивают 4—5 часа при 40°, разбавляют бензином и выделяют **I** (приводятся R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): C_3H_7, 58, 159—160/3,5, 1,4700, 1,1186; *изо*-C_3H_7, 48, 150—152/3, 1,4665, 1,1237; C_4H_9, 45, 154—157/1, 1,4695, 1,0883; *изо*-C_4H_9, 30, 159—160/2,5, 1,4652, 1,082. Аналогично получен $(CH_3)_2NP[(C_2H_5)_2N](O)OP(S)(OC_3H_7)_2$, 31,7, 149—152/1,5, 1,4710, 1,0950. К **IV** (из 0,07 моля **VII**, 0,07 моля V и 0,07 моля S) добавляют при 40° 0,07 моля **VI** и 0,07 моля S, перемешивают при 60° 8—10 час., добавляют бензин, после отделения **V** · HCl выделяют **II** (те же показатели): C_2H_5, 44,8, 153—156/1—2, 1,500, 1,1097; C_3H_7, 49,5, 167—170/2—3, 1,4970, 1,0890; *изо*-C_3H_7, 36,5, 165—168/2—3, 1,4912, 1,0746; C_4H_9, 25, 172—175/2, 1,4960, 1,0670; *изо*-C_4H_9, 30, 173—177/2—3, 1,4880, 1,0567. По инсектицидной активности **I** и **II** уступают $[(C_2H_5O)_2P(O)]_2$ и $[(CH_3)_2N]_2P(O)]_2O$. С. Иоффе

28852. **Получение и свойства диметилфосфиновой кислоты и некоторых ее производных. Рейнхардт, Бьянки, Мёлле** (Darstellung und Eigenschaften von Dimethylphosphinsäure und einiger ihrer Derivate. Reinhardt Heinz, Bianchi Dario, Mölle Dieter), **Chem. Ber., 1957, 90,** № 8, 1656—1660 (нем.)

При хлорировании $[(CH_3)_2P(S)]_2$ **(I)** образуется CH_3PCl_4 (II). Окислением **I** получена $(CH_3)_2P(O)OH$ (III), хлорирование которой ведет к $(CH_3)(CCl_3)P(O)OH$ (IV). Из $(CH_3)_2P(O)Cl$ **(V)** и RONa получены $(CH_3)_2P(O)(OR)$ **(VI)**, которые (в случае R — ненасыщ. радикал) полимеризуются в присутствии перекисей с образованием вязких полимеров. **I** получен по описанному методу (**Кабачник М. И., Шепелева Е. С.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1949, 56), выход 85%, т. пл. 226,5—227,5° (из толуола-сп.). В р-р 7,5 *г* **I** в 300 *мл* CCl_4 пропускают 1 час Cl_2 при облучении УФ-светом и нагревании, через 3—4 часа отделяют **II**, выход колич., т. пл. 198—199°. При хлорировании **I** 6 час. образуется $(CCl_3)_2PCl_3$, т. пл. 187—188°. Для получения **III** к 150 *г* **I** в 0,5 *л* CCl_4 добавляют 235 *мл* 30%-ной H_2O_2 при нагревании и нагревают еще 1,5 часа, выход **III** 95%, т. пл. 88,5—90,5°. В суспензию 10 *г* **III** и 0,1 *г* J_2 в 250 *мл* CCl_4 при нагревании и УФ-облучении пропускают Cl_2 5 час., выход **IV** 49%, т. пл. 161—161,5° (из бзл. или эф.). **V** получена из **III** и PCl_5 (1 час, 115°), выход 86%, т. кип. 204—205°, т. пл. 64—66°. **VI** ($R = CH_3$) получен добавлением р-ра CH_3ONa (из 7 *г* Na и 120 *мл* CH_3OH) к 33,5 *г* охлажд. V в 0,5 *л* C_6H_6. Для **VI** перечисляются R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, *nD*, т-ра в °C: CH_3, 78, 78,5—79,5/760, 1,4299, 22; C_3H_5, 65, 97,5—98,5/14, 1,4456, 22; $CH_2{=}C(CH_3)CH_2$, 90, 103—104/13,5, 1,4507, 20; $CH_2C{\equiv}CH$ 75, 89—89,5/2,5, 1,4608, 22; бутинил, 80, 81—81,5/2,5, 1,4534, 22; $CH_2CH{=}CHCH_3$, 78, 108/11, 1,4543, 21. При пропускании окиси этилена в р-р 19 *г* **V** в 100 *мл* C_6H_6 с 0,125 *г* $AlCl_3$ получен **VI** ($R = CH_2CH_2Cl$), выход колич., т. кип. 125—127°, $n^{20}D$ 1,4581. В. Гиляров

28853. **О синтезе *o*-окси- и *o*-аминобензолфосфоновых кислот, их замещенных и азокрасителей на их основе. Лукин А. М., Калинина И. Д.,** Хим. наука и пром-сть, 1957, **2,** № 3, 400

По диазометоду (Doak G. O., Freedman L. D., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73,** 5658) из *o*-аминофенола получена *o*-$HOC_6H_4P(O)(OH)_2$ (выделена в виде продукта сочетания с диазосоединением из *n*-$NO_2C_6H_4NH_2$), из 4-Cl-2-$NH_2C_6H_3OH$ получена 5-Cl-2-$HOC_6H_3P(O)(OH)_2$ (выход ~ 50%), из которой также получен азокраситель с тем же диазосоединением. В измененных условиях диазометода из *o*-$NO_2C_6H_4NH_2$ получена соль Cl-*o*-$NH_2C_6H_3P(O)(OH)_2$ **(I)** с $NH_2C_6H_4Cl$, а также оранжевое в-во, при восстановлении которого получена **I**. Из **I** получены азокрасители с Р-солью, хромотроновой к-той, к-той Невиль — Винтера и резорцином, которые представляют интерес, как реактивы на катионы, содержащие AsO_3H_2-группу. В. Гиляров

28854. **Моноэфиры и эфироамиды ароматических фосфиновых кислот. Бургер, Андерсон** (Monoesters and ester-amidates of aromatic phosphonic acids. Burger Alfred, Anderson James J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79,** № 13, 3575—3579 (англ.)

В поисках бактериостатически активных в-в синтезирован ряд $RP(O)(OH)OR'$ **(I)** и *n*-$NO_2C_6H_4P(O)(NHR)OR'$ **(II)**. К нагретому до кипения р-ру 10 ммолей $RPO(OH)_2$ и 10 ммолей $R'OH$ в 25 *мл* абс. тетрагидрофурана **(III)** прибавляют за 2,5—3 часа 11 ммоля дициклогексилкарбодиимида **(IV)** в 10 *мл* **III**, нагревают 8—10 час., через несколько часов (37°) отгоняют р-ритель в вакууме, остаток растворяют в 25 *мл* теплого 1 н. NH_4OH, фильтрат подкисляют 6 н. HCl. Маслообразный **I** кристаллизуют из смеси бутанон-изопропиловый эфир (БИЭ); *трет*-C_4H_9OH не реагирует в этих условиях. 22 ммоля **IV** в 10 *мл* **III** медленно прибавляют при 25° к р-ру 20 ммолей **I** в 40 *мл* **III**, через 30 мин. к нагретому до кипения фильтрату прибавляют 22 ммоля RNH_2, кипятят 10 час., р-ритель удаляют в вакууме, из остатка экстрагируют 75 *мл* кипящего эфира **II**, который кристаллизуют из БИЭ. **I** ($R = n$-$NO_2C_6H_4$) и **II** восстанавливают над скелетным Ni (3 *ат*, 25°, 2—3 часа) в амины (**Ia — IIa**). К р-ру 10 ммолей *н*-$C_6H_{13}PO(OH)_2$ в 50 *мл* абс. эфира медленно прибавляют при перемешивании 55 ммоля **IV** в эфире, фильтрат упаривают до 5 *мл* и охлаждают, получен $[C_6H_{13}P(O)OH]_2O$, выход 65%, т. пл. 64—65°. Описаны следующие **I** ($R = n$-$NO_2C_6H_4$) (указаны R′, выход в %, т. пл. в °C, p*Ka*; в скобках то же для соответствующего **Ia**): C_6H_5, 82, 139—141, 2,5 (74, 245,5—246, 4); C_2H_5, 83, 111—112,5, 2,5 (80, 208—210, 3,9); CH_3, 60, 129—131, —, (90, 196,5—197, 3,8); CF_3CH_2, 77, 115—117, 2,5; C_6H_{11}, 91, 123—125, 2,6 (77, 236—238, 3,9). Получены следующие **II** (указаны R, R′, выход в %, т. пл. в °C, p*Ka*; в скобках то же для соответствующего **IIa**): $C_6H_5CH_2$, C_2H_5, 80, 81,5—82,5, — (75, 91—93, 10,7); CH_3, 2-тиазолил (ТЗ), 77, 135—136,5, 8,6 (79, 162—163, 9,2); C_2H_5, ТЗ, 85, 138—139, 8,7 (80, 163—165, 9,3); C_6H_5, ТЗ, 67, 172—174, 8,9 (91, 209—211, разл., 9,7); CF_3CH_2, ТЗ, 81, 143—145, 8,3 (76, 145—147, 8,7); CH_3, 2-пиридил, 55, 113—115, 10,2 (80, 162—164, 10,4); C_2H_5, 2-пиридил, 90, 92—94, 10,4 (75, 167—169, 10,5); C_2H_5, 2-пиримидил, 50, 192—193, —, (75, 171—173, 10,4); C_2H_5, 2-(5-метилпиридил), 75, 142—144, —. Получены также следующие **I** (указаны R, R′, выход в %, т. пл. в °C или т. кип. в °C/*мм*): C_6H_5, C_6H_5, 82, 70—72; *н*-C_4H_9, C_2H_5, 60, 147—149/1. Все т-ры плавления исправлены. Ф. Величко

28855. **Фосфорорганические производные этиленимина. Сообщение 2. Присоединение к этиленамидам диалкилфосфорных кислот галоидопроизводных углеводородов и галоидов. Гречкин Н. П.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 9, 1053—1058

Присоединением к $(RO)_2P(O)NCH_2CH_2$ **(I)** $ArCH_2Cl$ **(II)** получены $(RO)_2P(O)N(CH_2Ar)CH_2CH_2Cl$ **(III)**, которые омылением HCl (к-той) превращены в $ArCH_2(ClCH_2CH_2)NH \cdot HCl$ **(IV)**. Действием Cl_2 на **I** получены $(RO)_2P(O)N(Cl)CH_2CH_2Cl$ **(V)**. **V** ($R = C_2H_5$) **(Va)** реагирует с $(C_2H_5O)_3P$ по схеме арбузовской перегруппировки с образованием $[(C_2H_5O)_2P(O)]_2NCH_2CH_2Cl$ **(VI)** и $C_2H_5P(O)(OC_2H_5)_2$ **(VII)**. Присоедине-

нием Va к I (R = C_2H_5) (Ia) получен $[(C_2H_5O)_2P(O)N(CH_2CH_2Cl)]_2$ (VIII). 10 г Ia и 7,1 г II (Ar = C_6H_5) нагревали в трубке 4 часа при 135—145° и 2 часа при 185°, выход III (R = C_2H_5) 55%, т. кип. 151—151,5°/1,7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5013, d_4^{20} 1,1621; действием HCl получен IV (Ar = C_6H_5), т. пл. 191—192° (из сп.). Из 10 г Ia и 9,9 г II (Ar = 1-$C_{10}H_7$) нагреванием 4 часа при 165—185° получено 10 г неочищ. III (R = 1-$C_{10}H_7$), разлагается при 180°/1 *мм*, который омылением HCl превращен в IV (Ar = 1-$C_{10}H_7$), т. пл. 196—198° (из CH_2Cl-CH_2Cl). К р-ру 6,6 г I (R = *изо*-C_4H_9) в 50 *мл* CCl_4 прибавляют при 0° р-р 2 г Cl_2 в CCl_4 и оставляют на 12 час. Приводятся для V R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: C_2H_5, 80, 99—100/1, 1,4574, 1,1270; *изо*-C_3H_7, 64, 101—102/2, 1,4513, 1,1867; *изо*-C_4H_9, 67, 132—133/3, 1,4539, 1,1416; *н*-C_5H_{11}, 79, 149—150/2, 1,4586, 1,1144; *н*-C_6H_{13}, 40, 160—162/2, 1,4590, 1,0827. К 9,7 г Va прибавляют при т-ре от —35 до —50° 6,4 г $(C_2H_5O)_3P$, получено 2 г VII и VI, выход 74%, т. кип. 133—135°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4467, d_4^{20} 1,2114. 10,5 г Va и 7,5 г Ia нагревают 6 час. при 120—130°, выход VIII 65%, т. кип. 109°/1,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4484, d_4^{20} 1,1912. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 23089. С. Иоффе

28856. Новый метод получения сурьмяноароматических соединений. Сергеев П. Г., Брукер А. Б., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 8, 2220—2223

Разработан метод получения Sb-ароматич. соединений р-цией $C_6H_5NHNH_2$ (I) с р-ром $SbCl_3$ (II) и $CuCl_2$ (III) в HCl (к-те) в присутствии O_2 воздуха. Механизм р-ции состоит в окислении хлоргидрата I до $C_6H_5N_2Cl$ (IV), который с II образует двойную соль $C_6H_5N_2Cl \cdot SbCl_3$ (V); другая молекула I восстанавливает V до $C_6H_5SbCl_2$ (VI), окисляясь до IV. Из VI и IV образуется $C_6H_5N_2Cl \cdot C_6H_5SbCl_2$, который при растворении в ацетоне с выделением N_2 превращается в $(C_6H_5)_2SbCl_3$ (VII), дающий при гидролизе $(C_6H_5)_2Sb(O)OH$ (VIII). Избыток III окисляет VI до $C_6H_5SbCl_4$, последний с NH_4Cl образует $C_6H_5SbCl_4 \cdot NH_4Cl$ (IX). При гидролизе IX образуется $C_6H_5Sb(O)(OH)_2$ (X). В 100 *мл* конц. HCl и 200 *мл* воды растворяют 57,1 г II и 42,5 г III, добавляют по каплям 27 г I и перемешивают при доступе воздуха 5 час., осадок отфильтровывают, промывают, разб. HCl (1 : 2), растворяют в 60—80 *мл* ацетона, прибавляют эфир (2 объема) и воду (3 объема). Выход VIII 15—18%. Фильтрат после отделения основного продукта р-ции перемешивают 3—4 часа, добавляют равный объем насыщ. р-ра NH_4Cl в конц. HCl, отделяют IX, который промывают HCl и размешивают с 1 *л* воды, выход X 20—22%. 5 г VIII растворяют при нагревании в 200 *мл* разб. HCl (1 : 2), из фильтрата при охлаждении выпадает VII, выход 92%, т. пл. 175°. 5 г VII растворяют в 125 *мл* HCl (1 : 2), добавляют 15 *мл* спирта, фильтруют, добавляют кристаллик KJ и пропускают 40—60 мин. SO_2, после охлаждения и частичного упаривания выпадают кристаллы $(C_6H_5)_2SbCl$, выход 77%, т. пл. 69—70°. К 10 г X прибавляют 25 *мл* HCl и 35 *мл* воды, фильтруют, добавляют к фильтрату 1—2 кристаллика KJ, пропускают при 0° 1,5—2 часа SO_2, отделяют VI, выход 58%, т. пл. 59—60°. С. Иоффе

28857. Винильные производные элементов V группы. Майер, Зейферт, Стоун, Рохов (Vinyl derivatives of the group V elements. Maier Ludwig, Seyferth Dietmar, Stone F. G. A., Rochow Eugene G.), Z. Naturforsch., 1957, 12b, № 4, 263—264 (англ.)

Взаимодействием $CH_2{=}CHMgBr$ с галогенидами элементов V группы получены $(CH_2{=}CH)_3P$, т. кип. 119°/722 *мм* (здесь и далее т-ры кипения экстраполированы по упругости пара), $(CH_2{=}CH)_3As$, т. кип. 129,8°, *цис*-$[(CH_2{=}CH)_3As]_2PtCl_2$ (т. пл. 90°), $(CH_2{=}CH)_3Sb$, т. кип. 149,9° и $(CH_2{=}CH)_3Bi$, т. кип. 158,1°. По хим. свойствам полученные в-ва аналогичны триалкильным производным указанных элементов. Винильные производные элементов V группы могут быть получены путем перераспределения, напр. $(н\text{-}C_4H_9)_2Sn(CH{=}CH_2)_2 + 2AsBr_3 \rightarrow 2CH_2{=}CHAsBr_2 + (н\text{-}C_4H_9)_2SnBr_2$ или термич. разложением дийодидов, напр. $(CH_2{=}CH)_3AsJ_2 \rightarrow (CH_2{=}CH)_2AsJ + CH_2{=}CHJ$. Атомы галоида в $(CH_2{=}CH)_n\,ЭX_{3-n}$ (Э — элемент V группы, X — галоген) могут замещаться на водород или алкильный радикал; напр., получен $(C_4H_9)_2As(CH{=}CH_2)$, т. кип. 52°/1,5 *мм*. Р. Стерлин

28858. Реакция газообразных фтора и хлора с жидкими *н*-бутаном и изобутаном. Ансон, Теддер (The reactions of gaseous fluorine and chlorine with liquid *n*-butane and isobutane. Anson P. C., Tedder J. M.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4390—4392 (англ.)

Пропусканием через жидкий *н*-бутан (I) или изобутан (II) смеси F_2 или Cl_2 с N_2 (1 : 4) при освещении двумя лампами по 100 *вт* с последующим хроматографированием в газовой фазе на Целите 545-динонилфталате получены следующие результаты (перечислены исходный углеводород, галоид, т-ра р-ции в °С, соотношение образовавшихся первичного галоидного алкила к вторичному или третичному): I, F_2 —101, 1,34; I, F_2 —80, 1,21; I, F_2, —67, 1,18; I, F_2, —33, 1,32; II, F_2, —80, 4,01; I, Cl_2, —101, 0,28; I, Cl_2, —80, 0,32; I, Cl_2, —67, 0,39; I, Cl_2, —33, 0,48; II, Cl_2, —80, 0,92; II, Cl_2, —33, 2,28. Сделан вывод, что фторирование протекает преимущественно, а хлорирование частично в газовой фазе. А. Берлин

28859. Простые полиэфиры, содержащие фтор. Смит, Марч, Пирс (Fluorine-containing polyethers. Smith D. D., Murch R. M., Pierce O. R.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 8, 1241—1246 (англ.)

Получены фторсодержащие эпоксисоединения и исследована их способность к полимеризации в присутствии различных катализаторов. Хлорированием $(CH_3)_2C(OH)CF_3$ в CCl_4 при 60—75° получен 2-метил-3-хлор-1,1,1-трифторпропанол-2 (I). Выход (здесь и далее при описании синтезов перечисляются т. кип. в °С, $n^{25}D$, d_4^{25}): 28,3% без облучения УФ-светом и 56% при облучении, 116, 1,3755, 1,396; из продуктов хлорирования выделен также $CH_3C(CHCl_2)(OH)CF_3$ (II), 136—137, 1,4036, 1,525. Действием 50%-ного р-ра NaOH на II получен 1-хлор-2-метил-3,3,3-трифтор-1,2-эпоксипропан (III), выход 46%, 65,5—66, 1,3428, 1,322. Аналогично получен 2-метил-3,3,3-трифтор-1,2-эпоксипропан (IV), выход 78%, 54,5—55, 1,3128, 1,191. При изучении полимеризации ряда в-в получены следующие результаты (указаны в-во, катализатор и его кол-во в %, время полимеризации в часах, выход полимера в % и внешний вид полимера): 3,3,3-трифтор-1,2-эпоксипропан (V), $FeCl_3$, 3,3, 64, 86,2, твердый; V, $AlCl_3$, 2, 24, 95, вязкая жидкость; IV, $AlCl_3$, 2, 24, 95, вязкая жидкость; IV, $FeCl_3$, 5, 24, 70, вязкая жидкость; IV, SO_3, 5, 24, 20, вязкая жидкость; IV, BCl_3, 5, 24, 15, вязкая жидкость. Выход сополимера V и IV в присутствии 5% $FeCl_3$ (80—90°, 24 часа) 68—73% при соотношении V : IV от 95 : 5 до 80 : 20 и 90 : 95% при соотношении 50 : 50. Перекись бензоила, гидроперекись *трет*-бутила и облучение Co^{60} не инициируют полимеризацию. Малеиновый ангидрид в присутствии 10% *n*-толуолсульфокислоты не вступает в р-цию с жидкими полимерами. Гексаметилендиизоцианат реагирует с жидким полимером IV с образованием высоковязких и твердых продуктов. А. Казакова

28860. Новые способы получения фторированных карбоновых кислот и эфиров дифторметилового спирта. Яровенко Н. Н., Ракша М. А., Шема-

нина В. Н., Васильева А. С., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 8, 2246—2250

При взаимодействии C_2F_4 с $(C_2H_5)_2NH$ (I) (10—15 *ат*) образуется $CHF_2CF_2N(C_2H_5)_2$ (II), при гидролизе превращающийся в $CHF_2CON(C_2H_5)_2$ (III), который при действии NaOH переходит в CHF_2COONa (IV). Получен $CHClFCON(C_2H_5)_2$ (V) кислотным гидролизом продуктов взаимодействия $CF_2{=}CFCl$ с I. При р-ции Hg- или Ag-солей CHF_2COOH с йодом образуются $CHJF_2$ и $CHF_2COOCHF_2$ (VI). При р-ции CH_2FJ с $(CHF_2COO)_2Hg$ (VII) также образуется VI. В охлажд. водой реактор с 550 *г* I пропускают C_2F_4, за 72 часа давление падает с 12 до 9,5 *ат*, выход II 80,5%, т. кип. 31°/15 *мм*. II количественно гидролизуется в III. Обработкой 151 *г* III р-ром 40 *г* NaOH в 400 *мл* воды получена IV, выход 92,%. 6 *г* IV и 27 *г* PBr_3 нагревают при 150°, выход CHF_2COBr 40%, т. кип. 48°, $n^{20}D$ 1,3820, d_4^{20} 1,8862. К р-ру 58 *г* CHF_2COOH в 58 *мл* воды постепенно вносят 65 *г* HgO, выход VII 91%, т. пл. 185°. Смесь 19.5 *г* VII и 30 *г* йода постепенно вводят в реактор при 115—125°, выход $CHJF_2$ 35%, т. кип. 22°, выход VI 61,6%, т. кип. 64°, $n^{20}D$ 1,300, d_4^{20} 1,5038. VI получен и при р-ции 2.2 *г* VII с 2 *г* CHF_2J, выход 93%. Нагревают 167,5 *г* V с 180 *г* конц. H_2SO_4, отбирают фракцию с т. кип. 140—165°, после добавления 50 *г* конц. H_2SO_4 отгоняют CHClFCOOH, выход 59,5%.

М. Энглин

28861. **О взаимодействии галоидангидридов фторированных карбоновых и тиокарбоновых кислот с азидом натрия. Яровенко Н. Н., Моторный С. П., Киренская Л. И., Васильева А. С.,** Ж. общ. химии, 1957, **27,** № 8, 2243—2246

При действии NaN_3 на CF_3COBr (I) образуется CF_3NCO (II), который с HX(X = галоид) дает CF_3NHCOX (IIIа—в), где **а** X = Cl, **б** X = Br, **в** X = F. Продуктом р-ции CF_2ClCSF (**IV**) с NaN_3 оказался CF_2ClCN (V), вероятно, вследствие распада промежуточно образующегося $CF_2ClC(S)N_3$ с выделением N_2 и S. IV приготовлен обработкой CF_2ClCF_2SCl (**VI**) оловом. V получен также нагреванием P_2O_5 с $CF_2ClCONH_2$ (VII). К 0,185 моля NaN_3, активированного $N_2H_4 \cdot H_2O$, при охлаждении до —5° добавляют 0,2 моля I (предохранительная сетка). Смесь нагревают 1,5 часа при 40°, а затем т-ру постепенно повышают до 100° и через 2 часа до 120°, выход **II** 44%, т. кип. —35°. В ампулу, охлажд. жидким азотом, запаивают ~ 40 ммолей II и ~66 ммолей HCl (газа), через ~ 12 час. (~ 20°) выход **IIIа** 99%, $n^{23}D$ 1,3545, d_4^{23} 1,5551. Из 27 ммолей II и 31 ммолей HBr получен **IIIб**, выход 71,5%, $n^{23}D$ 1,3869, d_4^{23} 1.9489. Из 75 ммолей безводн. HF и 0,1 моля II выход **IIIв** 71%, $n^{18}D$ 1,2970, d_4^{18} 1,4907. К 20 *г* Sn-фольги и 40 *мл* 28%-ной HCl по каплям прибавляют 0,177 моля **VI**, выделен **IV**, выход 15,6%, т. кип. 36°, d_4^0 1,5183, и 8.2 *г* $CF_2ClCF_2SSCF_2CF_2Cl$, т. кип. 141°, $n^{21}D$ 1,3915, d_4^{21} 1,6810. К 47 ммолям NaN_3 в 7 *мл* толуола при перемешивании и охлаждении добавляют р-р 47 ммолей **IV** в 5 *мл* толуола (<30—40°), затем т-ру реакционной смеси повышают до 60°, выход **V** 79%, т. кип. —16°. При нагревании (1 час, 100—200 *мм*) 0,05 моля **VII** с 0,2 моля P_2O_5 выход **V** 41%.

М. Энглин

28862. **Реакция обмена галоидов в α-хлорсульфидах. Петров К. А., Сокольский Г. А.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2711—2714

Неустойчивый при ~20° $(CH_2F)_2S$ (I) образуется при р-ции HF с $(CH_2Cl)_2S$ при —10°. Строение I доказано превращением в $S(CH_2OCH_3)_2$ (II). Аналогично действием HF на $C_6H_5CH_2SCH_2Cl$ (III) и $CH_2ClCH_2SCH_2Cl$ (IV) соответственно получены $C_6H_5CH_2SCH_2F$ (V) и $CH_2ClCH_2SCH_2F$ (VI). Действием HF на $C_2H_5SCH_2Cl$ (VII) получен CH_3CHSCH_2 (**VIII**) вследствие легкости отщепления HF от $C_2H_5SCH_2F$. Р-ции хлорсульфидов с безводн. HF проводили в медной пробирке при —10°, избыток HF связывали KF при —15°. Из 9 *г* III и 11 *г* безводн. HF получили 4,1 *г* V, т. кип. 25—28°/0,1 *мм*, разлагается при 50—60° с выделением HF. Из 8 *г* IV и 8,5 *г* HF получено 5,9 *г* VI, т. кип. 31—32°/1 *мм*. VI разлагается при 50—60° и при хранении 5 суток. Из 10 *г* VII и 10 *г* HF получено 4,4 *г* VIII. Из 30 *г* $(CH_2Cl)_2S$ и 26 *г* HF (—10°) через 6—8 час. выделили 7,1 *г* I, т. кип. от —25 до —22°/3 *мм*. К охлажд. льдом р-ру 5,2 *г* V в 20 *мл* CH_3OH по каплям вводили р-р CH_3ONa (из 0,7 *г* Na и 10 *мл* CH_3OH), выход $C_6H_5CH_2SCH_2OCH_3$ 80%, т. кип. 114,5—115°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5548, d_4^{20} 1,0741. Нагреванием (30 мин.) 2,5 *г* VIII и 3.8 *г* $CH_2ClCOCl$ получен $CH_2ClCOSCH_2CHClCH_3$, выход 65%. При р-ции 3,1 *г* I с р-ром CH_3ONa (из 1,5 *г* Na и 10 *мл* CH_3OH) или 12,2 *г* $(CH_2Cl)_2S$ с р-ром CH_3ONa (из 5,4 *г* Na и 100 *мл* CH_3OH) выход II соответственно 60 и 83%.

М. Энглин

28863. **Получение дифторкетена и его полимера. Яровенко Н. Н., Моторный С. П., Киренская Л. И.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2796—2799

$CF_2{=}CO$ (I) и его полимер синтезирован дегалоидированием $CF_2ClCOBr$ (II), полученный взаимодействием солей $CF_2ClCOOH$ с PBr_3. Для получения $CF_2ClCOOCH_3$ (III) действуют смесью SbF_3 и $SbCl_5$ на CCl_3COOCH_3 (IV). К 100 *г* $(CF_2ClCOO)_2Ba$ при охлаждении ледяной водой добавляют 135 *г* PBr_3 и нагревают 3 часа при 160°, выход II 47,5%, т. кип. 49°, $n^{20}D$ 1,3864, d_4^{20} 1,8267. К 60 *г* Zn-пыли, активированной Cu, и 100 *мл* эфира по каплям прибавляют 30 *г* II в 20 *мл* эфира, получено 10,5 *г* I, т. кип. 34—36° (вместе с эфиром), и 1,1 *г* полимера I, т. кип. 72°/105 *мм*, $n^{24}D$ 1,3610. При пропускании сухого NH_3 в эфирный р-р I образуется CHF_2CONH_2. К хорошо перемешиваемой смеси 150 *г* SbF_3 и 10 *мл* $SbCl_5$ прибавляют 135 *г* IV и нагревают на голом пламени, выход III 19%, т. кип. 79—81°. $n^{18}D$ 1,3460, d_4^{18} 1,3701. Смесь 153 *г* CBr_3COOCH_3, 60 *г* SbF_3 и 50 *г* Br_2 нагревают 2 часа при 120°, получен $CF_2BrCOOCH_3$, выход 8,1%, т. кип. 96°, $n^{23}D$ 1,3880, d_4^{23} 1,7125.

М. Энглин

28864. **Образование гексафторбензола при пиролизе трибромфторметана. Хелман, Питерс, Паммер, Уолл** (Hexafluorobenzene from the pyrolysis of tribromofluoromethane. **Hellmann M., Peters E., Pummer W. J., Wall L. A.**), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79,** № 21, 5654—5656 (англ.)

Подобраны условия для получения гексафторбензола (I) из $CFBr_3$. Из стехиометрич. кол-в CBr_4 и SbF_3 в присутствии небольшого кол-ва Br_2 (4—6 час., 120—140°) получен $CFBr_3$ с выходом 60—70%. $CFBr_3$ пропускали при 540—550° через платиновую трубку длиной 80 *см* и шириной 1 *см*, наполненную платиновой сеткой; выход I ~ 55% из расчета на прореагировавший $CFBr_3$. При применении графитовых трубок выделены следующие в-ва (в порядке уменьшения их кол-в): $C_2F_2Br_4$, $C_6F_4Br_2$, C_6F_5Br, $C_7F_6Br_2$, $C_7F_7Br_2$, $C_2F_2Br_2$, C_7F_8, $C_3F_4Br_2$, $C_3F_6Br_2$, $C_2F_4Br_2$. Предложена схема пиролиза $CFBr_3$.

А. Берлин

28865. **Фторпроизводные аценафтена. I. Ягупольский Л. М., Иванова Ж. М.,** Ж. общ. химии, 1957, **27,** № 8, 2273—2276

Из аценафтена (I) через борфториды диазония (БФД) получены 2-фтор-I (Iа), 3-фтор-I (Iб) и 4-фтор-I (Iв). Окислением **Iа** и **Iв** получены ангидриды 2-фтор-(**IIа**) и 4 фтор-(**IIв**)-нафталевых к-т. Хлорированием **Iв** получен 4-хлор-5-фтор-I (III), строение которого доказано встречным синтезом. К 45 *г* 4-амино-I в 81 *мл* конц. HCl и 680 *мл* воды после диазотирования через 30 мин. (0°) добавляют HBF_4 (из 33,4 *г* H_3BO_3 и 107,5 *г* 40%-ной HF), перемешивают

30 мин. при —5°, выход БФД 85%, т. разл. 122—123°, после разложения БФД выход **Iв** 37,8%, т. пл. 94—95° (из сп.); пикрат, т. пл. 152—153°. Аналогично из 2-амино-I получен БФД, выход 88,5%, выход **Iа** 77%, т. пл. 95—96° (из сп.); пикрат, т. пл. 137—138°; из 3-амино-I получен **Iб**, выход 16,8%, т. пл. 57—58° (из сп.). К р-ру 1 *г* **Iв** в 20 *мл* лед. CH_3COOH постепенно добавляют 7,8 *г* $K_2Cr_2O_7$, кипятят 2 часа, выход **IIв** 57%, т. пл. 220—221° (из CH_3COOH); **диметиловый** эфир 4-фторнафталевой к-ты, т. пл. 108—109° (из CH_3OH). Окислением 0,5 *г* **Iа**, 2 *г* $K_2Cr_2O_7$ получен **IIа**, выход 46%, т. пл. 264—265° (из CH_3COOH). К 2 *г* **Iв** приливают 1,5 *мл* SO_2Cl_2, через 12 час. продукт р-ции растирают с петр. эфиром, выход **III** 58,3%, т. пл. 125—126° (из сп.). Из 4-хлор-5-амино-I (ацетильное производное, т. пл. 185—186°) через БФД получен **III** с выходом 12,7%. С. Иоффе

28866. Производные ферроцена. I. Металлирование ферроцена. II. Некоторые продукты восстановления бензоилферроцена и 1,1-дибензоилферроцена. Рауш, Вогел, Розенберг (Derivatives of ferrocene. I. The metalation of ferrocene. II. Some reduction products of benzoylferrocene and 1,1'-dibenzoylferrocene. Rausch Marvin, Vogel Martin, Rosenberg Harold), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 8, 900—906 (англ.)

I. The metalation of ferrocene. II. Some reduction $(CH_3)_3SiCl$ (**II**) получена смесь, содержащая 19% 1-триметилсилилферроцена (**III**) и 27% 1,1'-ди-(триметилсилил)-ферроцена (**IV**). Карбоксилирование **I** дает 75% карбоксиферроцена и 25% дикарбоксиферроцена. Действием $Hg(OCOCH_3)_2$ (**V**) на ферроцен (**VI**) в обычных условиях с последующей обработкой р-ром KCl получена смесь 1-хлормеркурферроцена (**VII**), т. пл. 193—194° (разл.), и 1,1'-дихлормеркурферроцена (**VIII**), т. пл. 300°, содержащая 50% **VII** и 11% **VIII** при отношении **V** : **VI** = 1 : 5 или 19% **VII** и 64% **VIII**, когда **V** : **VI** = 1 : 1. Общий выход Hg-продуктов при проведении р-ции в смеси спирта с эфиром выше, чем в CH_3COOH. **VII** не реагирует с C_6H_5COCl и **II**. Реакционная масса, полученная действием на **VII** 10-кратного избытка 40%-ной суспензии Na в смеси нонан-C_6H_6 (25°, 3,5 часа) при гидролизе спиртом, а затем водой при 25°, дает **VI**, выход 29%: при т-ре < —30° образуется *бис*-ферроценилртуть (**IX**), выход 70%. **IX** существует в двух формах, т. пл. 235—236° и 248—249° (разл.), идентичных по ИК-спектрам. **VII** симметризована также действием Na_2SnO_2 или NaJ в спирте. К р-ру **I** (0,75 моля **VI** и 1,55 моля *н*-C_4H_9Li) в 3,2 *л* абс. эфира, спустя 44 часа после приготовления, прибавляют в токе N_2 1,5 моля **II** за 5 час., кипятят 15 час., гидролизуют льдом, отделяют **VI** вымораживанием и возгонкой в вакууме, из остатка выделяют **III**, т. кип. 64—65°/0,045 *мм* т. пл. 23°, $n^{25}D$ 1,5696, и **IV**, т. кип. 87—88°/0,06—0,07 *мм*, т. пл. 16°, $n^{25}D$ 1,5454. **VI** не удалось металлировать Li в $(C_4H_9)_2O$ или Na в тетрагидрофуране.

II. Р-цией эквимолярных кол-в **VI**, C_6H_5COCl (**X**) и $AlCl_3$ в CH_2Cl_2 без нагревания синтезирован бензоилферроцен (**XI**), выход 75%, т. пл. 108,1—108,3°. При взаимодействии 2 *экв* **X** и $AlCl_3$ с 1 *экв* **VI** образуется 1,1'-дибензоилферроцен (**XII**), выход 91%, т. пл. 106,5—106,7°. Кипячением **XII** с $NH_2OH \cdot HCl$ и KOH в спирте (4 часа) получен диоксим **XII**, т. пл. 172—173° (разл.); аналогично синтезирован оксим **XI**, т. пл. 159.6—160°. Восстановлением по Клемменсену (толуол, 72 часа кипячения) **XI** превращен в бензилферроцен (**XIII**), т. пл. 73—74°, наряду с **XIII** образуется много в-ва с т. разл. 250°. Получить **XIII** восстановлением **XI** смесью Mg с MgJ_2 не удалось. При действии Na в спирте на **XI** (60°) образуется **XIII** с выходом 98%. В тех же условиях из **XII** получен 1,1'-дибензилферроцен (**XIV**), выход 80%, т. пл. 105—106°. Гидрирование **XI** в бутаноле (30 час.) над 5%-ным Pd/C дает **XIII** с выходом 70%. Аналогично из **XII** получен **XIV**, выход 68%. Восстановлением **XII** с помощью $LiAlH_4$ получен 1,1'-*бис*-(α-оксибензил)-ферроцен, т. пл. 136—137°. **XI** действием $NaBH_4$ в CH_3OH превращен в α-оксибензилферроцен, выход 66%, т. пл. 80,3—80,5°. (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ восстанавливает **XI** до **XIII**. Под действием Zn/CH_3COOH, а также солнечного света **XI** не изменяется. Ф. Величко

28867. Некоторые реакции йодметилата N,N-диметиламинометилферроцена. Хаусер, Линдси, Ледницер, Кейн (Some reactions of the methiodide of N,N-dimethylaminomethylferrocene. Hauser Charles R., Lindsay Jacque K., Lednicer Daniel, Cain Charles E.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 6, 717—718 (англ.)

Найдено, что, вопреки ранее опубликованным данным (РЖХим, 1957, 8117), йодметилат N,N-диметиламинометилферроцена (**I**) под действием NH_2K превращается не в 1-метил-2-диметиламинометилферроцен (**II**), а в β-диметиламиноэтилферроцен, йодметилат которого [т. пл. 248° (разл.)] далее переходит под действием NH_2K в винилферроцен. **II** синтезирован другим способом: а) взаимодействием **I** с водн. р-ром NaCN получен 1-циан-2-метилферроцен (**III**), выход 90%, т. пл. 81—83°; б) восстановлением и метилированием **III** синтезирован **II**, т. кип. 118—123°/0,6 *мм*; **II** · CH_3J, т. пл. 258° (разл.). **III** гидролизован до 1-карбокси-2-метилферроцена (**IV**), выход 94%, т. пл. 154—156°. **IV** восстановлен в 1-оксиметил-2-метилферроцен (**V**), выход 85%, т. пл. 41—41,5°. **V** окислен «активной» MnO_2 до 1-формил-2-метилферроцена, выход 15%; ИК-спектр: 1680 *см*$^{-1}$ (C=O). Согласно предварительным данным формилферроцен (РЖХим, 1957, 77164) довольно устойчив к окислению, не изменяется при действии щел. или кислого 2%-ного водно-спирт. р-ра $KMnO_4$ (10 мин., ~100°). Н. Волькенау

28868 К. Органические синтезы. Т. 1. Алифатические насыщенные соединения. Т. 2. Алифатические ненасыщенные соединения, алициклические соединения, ароматические соединения. Мигричан (Organic synthesis. Migrichian Vartkes. New York, Reinhold; London, Chapman and Hall, 1957, ill., 14 Ł., Vol. 1. Open-chain saturated compounds, XXX, 833 pp. Vol. 2. Open-chain unsaturated compounds, alicyclic compounds, aromatic compounds, XV, 834—1822 pp.) (англ.)

28869 К. Синтетические методы органической химии. Ежегодный обзор. Т. 11. Тейльхеймер (Synthetic methods of organic chemistry. (Yearbook, 11.). Theilheimer W. Basel-New York, Karger, 1957, XVI, 494 pp., 84.— Sfr.) (нем.)

28870 Д. Синтезы 2,2-диоксидезоксибензоинов, 2-оксифенилкумаронов, изофлавонов и хромено-хромонов. Ланг (Synthesen von 2.2-Dioxydesoxybenzoinen, 2-Oxy-phenyl-cumaronen, Isoflavonen und Chromeno-chromonen. Lang Josef. Diss., Naturwiss. Fak., Erlangen, 1957, Erlangen, 1956, 79 S.) (нем.)

28871 Д. Синтез и химические превращения трихлорметильных и γ,γ-дихлораллильных соединений ртути. Величко Ф. К., Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т элементоорган. соединений АН СССР, М., 1957

28872 Д. Металлорганический синтез и свойства 1-алкилнафталинов и 1',1'-ди-(1-нафтил)-алканов состава C_{17} — C_{28}. Нефедов О. М. Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, М., 1957

28873 Д. **О получении ароматических и алициклических фосфорацетиленовых соединений и некоторых их производных.** Чемпик (Über die Darstellung und Eigenschaften von aromatischen und aliphatischen Phosphor-Acetylenverbindungen und einiger ihrer Derivate. Czempik Herbert. Diss., Naturwiss.-phil. Fak. Techn. Hochsch., Braunschweig, 1957, 56 S.) (нем.)

См. также разделы *Промышленный органический синтез* и *Промышленный синтез красителей* и рефераты: Общие методы 27990. Соединения: алифатич. 27614, 29835, 29886, 29887, 29894, 29900, 29981; алициклич. 28626, 28646, 29883, 29893; ароматич. 28617, 28619, 28623, 28624, 28629, 28635, 28636, 28647, 29868—29872, 29875—29877, 29879, 29880, 29882, 29884, 29902, 29903, 29980, 29982; гетероциклич. 28616, 28620, 29838, 29872, 29884, 29885, 29888—29892, 29895—29897, 29899, 29901, 29905, 29906, 29913; с мечеными атомами 27817

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы *Л. Д. Бергельсон, М. М. Ботвиник, А. Д. Кузовков, В. В. Некрасов, И. В. Торгов, Л. М. Уткин, В. В. Шпанов*

28874. **Циклиты. Часть VI. Гидрирование гексаоксибензола.** Андьял, Мак-Хью (Cyclitols. Part VI. The hydrogenation of hexahydroxybenzene. Angyal S. J., McHugh D. J.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3682—3691 (англ.)

Изучено каталитич. гидрирование гексаоксибензола (I), полученные смеси полиоксициклогексанов разделены хроматографией на целлюлозе и фракционной кристаллизацией. Выделено семь инозитов и четыре кверцита, включая ранее неизвестные *цис*-инозит (II), *цис*-кверцит (III) и *цис*-инозозу (IV). В качестве исходного в-ва применен тетраоксибензохинон (V), легко восстанавливающийся до неустойчивого I. При 20° и атмосферном давлении с Pd в качестве главного продукта выделен *мио*-инозит (VI), выход 17%; выход II 1,7%, т. пл. 390° (разл.); гексаацетат II, т. пл. 208; гексабензоат II, т. пл. 252° (из абс. сп.); выход IV 2%, т. пл. 179—180° (из водн. сп.), выделена в виде фенилгидразона, т. пл. 150—160° (из водн. CH_3OH); выход III 2,7%, т. пл. 235—240° (разл.); пентаацетат III, т. пл. 165,5° (сублимация). Строение IV доказано получением *эпи*-инозита при восстановлении с Na—Hg и *цис*-инозита при гидрировании с Pt (из PtO_2). При гидрировании V со скелетным Ni (120—140°, 150 *ат*) получено: VI 1,9%, II 4,7%, III 8,1%. При гидрировании V с 10%-ным Pd/C (20°, атмосферное давление) получено: VI 7,5%, II 20%, III 0,4%. Часть V см. РЖХим, 1957, 51344. Л. Михайлова

28875. **Инозиты.** Андьял (The inositols. Angyal S. J.), Quart. Revs. London. Chem. Soc., 1957, 11, № 3, 212—226 (англ.)

Обзор химии циклич. спиртов — инозитов. В статье рассмотрены проблемы синтеза инозитов, конфигурации и конформации изомерных спиртов, рассмотрены р-ции, представляющие интерес с точки зрения конфигурационного и конформационного анализа, а также химия в-в сходного строения (циклогексанпентолов и пентаоксициклогексанонов). Библ. 76 назв. А. Юркевич

28876. **Влияние концентрации кислоты и температуры на реверсию L-арабинозы.** Хаф, Придем (Effect of acid concentration and temperature on the reversion of L-arabinose. Hough L., Pridham J. B.), Chemistry and Industry, 1957, № 35, 1178—1179 (англ.)

Ввиду важности избирательного кислотного гидролиза полисахаридов для изучения их структуры исследована реверсия L-арабинозы (I) при различных т-рах и конц-иях к-т. В 1%-ном р-ре I в H_2SO_4 (4,5, 9,0 и 18 н.) после выдержки 3 дня при 37° хроматографически обнаружены два олигосахарида, один из которых идентифицирован как 3-β-L-арабопиранозил-L-арабиноза. В 4,5 и 9,0 н. H_2SO_4 обнаружены также рибоза и *эритро*-пентулоза. При нагревании I в 0,01 н. и 0,001 н. H_2SO_4 до 100° обнаружено образование 6 в-в. Аналогичное явление отмечено и для других моноз. Г. Зарубинский

28877. **Синтез 2,3-диметил-ликсозы.** Верхейден, Стоффин (Synthèse du 2,3-diméthyl-D-luxose Verheijden J. P., Stoffyn P. J.), Tetrahedron (Internat. J. Organ. Chem.), 1957, 1, № 3, 253—258 (франц.; рез. англ.)

С целью идентификации продуктов расщепления нингидрином частично метилированных гексозаминов, образующихся при гидролизе метилированных мукополисахаридов, синтезирована 2,3-диметил-D-ликсоза (I) по схеме: метил-D-ликсопиранозид → 2,3-изопропилиденметил-D-ликсопиранозид (II) → 2,3-изопропилиден-4-тозилметил-D-ликсопиранозид (III) → 4-тозилметил-D-ликсопиранозид (IV) → 2,3-диметил-4-тозилметил-D-ликсопиранозид (V) → 2,3-диметилметил-D-ликсопиранозид (VI) → I. Свойства полученных в-в (перечисляются т. пл. в °С, р-ритель для кристаллизации, $[\alpha]^{20}D$: I, 116—117, этилацетат, —10,66° → —11,33° (*c* 0,3; вода, 24 часа); II, 49—52, C_6H_6 + гексан, + 45,6° (*c* 0,91; сп.); III, 105—106, CH_3OH, —18,28° (*c* 0,91; сп.); IV, 94—95, пропанол-2 + гексан, + 61,21° (*c* 0,88; хлф.); V, —, (сироп), —, +32° (*c* 0,97; хлф.); VI, (сироп) —, —63, 29° (*c* 0,94; сп.). Анилид I, т. пл. 107—108°; при окислении I HJO_4 образуется CH_2O. I хроматографически идентифицирована с продуктом расщепления нингидрином 3,4-диметил-D-галактозамина. В. Векслер

28878. **Щелочное расщепление производных 4-О-замещенных глюкозы.** Блирс, Макелл, Ричардс (Alkaline degradation of 4-O-substituted glucose derivatives. Blears M. J., Machell G., Richards G. N.), Chemistry and Industry, 1957, № 34, 1150—1151 (англ.)

Выходы D-глюкоизосахариновых к-т при действии насыщ. р-ра $Ca(OH)_2$ на 4-метил-D-глюкозу (I), целлюлозу (II), амилозу (III) (100°) и мальтозу (IV) (25°) вдвое и более превышают их выходы при действии NaOH (для I, II, III 0,5 н.; 100°, для IV 0,05 н., 25°). В присутствии Ca^{2+} щел. расщепление 4-замещ. сахаров происходит, по-видимому, главным образом по ранее предложенной схеме (РЖХим, 1956, 47216), что объясняется его каталитич. действием на бензильную перегруппировку. В разб. р-ре NaOH хроматографически обнаружен промежуточный продукт CH_2OH-$COCOCH_2CH(OH)CH_2OH$ (V), в чистом состоянии не выделен; 2,4-динитрофенилозазон, т. пл. 249° (разл.); при кипячении или лучше при ~20° V и, вероятно, другие дикарбонильные производные этого типа расщепляются. Так, IV в 0,05 н. NaOH при 25° в первых стадиях р-ции образует преимущественно βγ-диоксимасляную и гликолевую к-ты; найдены также их альдегиды. В. Зеленкова

28879. **1,2 : 3,5-дибензилиден-α-D-глюкоза.** Вуд, Дил, Флетчер (1,2 : 3,5-di-*O*-benzylidene-α-D-glucose. Wood Harry B., Jr, Diehl Harry W., Fletcher Hewitt G., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3862—3864 (англ.)

При встряхивании (26°, 17 час.) сухой D-глюкозы с C_6H_5CHO в лед. CH_3COOH в присутствии $ZnCl_2$ образуется 1,2; 3,5-дибензилиден-α-D-глюкофураноза (I), идентичная ранее полученной (Wolfrom M. L., Tanghe L. J., J. Amer. Chem. Soc. 1937, 59, 1597); выход

неочищ. I 16%, т. пл. 160—161° (из этилацетата), $[\alpha]D+34,8°$ (*c* 1,07; пиридин), +40° (*c* 1,0; хлф.). Получены производные I: 6-ацетат, т. пл. 144—145° (из сп.), $[\alpha^{20}]D+28,6°$ (*c* 0,86; хлф.); 6-бензоат, т. пл. 157—158° (из абс. сп.), $[\alpha]^{20}D+12,9°$ (*c* 1,1; хлф.); 6-метил, т. пл. 98—100° (из эф.), $[\alpha]^{20}D+25,2°$) (*c* 1; хлф.). Т-ры плавления исправлены. А. Лютенберг

28880. **Характеристика 2-амино-2-дезокси-D-альтрозы. Фостер, Стейси, Вардхейм** (Characterization of 2-amino-2-deoxy-D-altrose. Foster A. B., Stacey M., Vardheim S. V.), Nature, 1957, 180, № 4579, 247—248 (англ.)

При действии на 2, 3-ангидро-4, 6-бензилиден-α-D-метилаллопиранозид р-ра NH_3 в CH_3OH, с последующим ацетилированием, в качестве главного продукта р-ции образуется 2-ацетамидо-2-дезокси-4, 6-бензилиден-α-D-метилальтропиранозид (I), выход 45,7%. т. пл. 188—189°, $[M]D+218°$ (ацетон), а не 2-ацетамидо-2-дезокси-3-ацетил-4, 6-бензилиден-α-D-метилальтропиранозид, выделенный ранее (Peat, Wiggins, J. Chem. Soc., 1938, 1810). Строение I доказывается наличием в его ИК-спектре полос поглощения, характерных для N — CO-группы, отсутствием полос поглощения, характерных для O — CO-группы. I образует *n*-толуолсульфонат, $[M]D+$ $+296°$ (ацетон), т. пл. 174° (разл.). Ступенчатый кислотный гидролиз I дает аморфный 2-ацетамидо-2-дезокси-α-D-метилальтропиранозид, $[M]D+94°$ (вода), легко окисляемый периодатом с поглощением 1 моля окислителя. Полный кислотный гидролиз I дает кристаллич. хлоргидрат 2-амино-2-дезокси-1 : 6-ангидро-β-D-альтрозы. Е. Алексеева

28881. **Глюкозон. I. Получение и свойства. Хадсон, Вудуорд** (Glucosone. I. Preparation and properties. Hudson Marie T., Woodward Gladys E.), J. Franklin Inst., 1957, **264**, № 1, 61—68 (англ.)

Для изучения аналогов глюкозы в качестве ингибиторов углеводного обмена разработан способ получения чистого глюкозона (I). Разложением 3 *г* фенилозазона глюкозы 3 *мл* пировиноградной к-ты в присутствии 150 *мл* 40%-ного изопропилового спирта с последующей очисткой на активированном угле выделено 150 *мг* I, т. пл. 85—96°. Чистота I доказана хроматографией на бумаге, измерена мутаротация и сняты УФ-спектры в воде, 0,25 н. р-ре NaOH и 0,1 *M* фосфатном буфере с pH 7,0. Редуцирующее действие I составляет 50% от действия глюкозы. Г. Зарубинский

28882. **Производные D-глюкаровой кислоты. Тоттон, Рид** (Derivatives of D-glucaric acid. Totton Ezra L., Reid W. E.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 9, 1104 (англ.)

Ароматические диамиды D-глюкаровой (глюкосахарной) к-ты (I), более устойчивые к действию щелочей, чем соответствующие алифатич. диамиды, получены кипячением в абс. спирте (6 час.) 2 молей лактона I с 4,6 моля амина, выход 63%. Ди-*n*-толуидид I, т. пл. 228° (из диоксана); тетраацетат, т. пл. 215° (из ацетона-воды); 4′,4″-диоксианилид I, т. пл. 290° (из воды); гексаацетат, т. пл. 193—194° (из сп.). Н. Сидорова

28883. **О получении арил-N-D-фруктозидов. Краткое сообщение. Кноц** (Zur Darstellung von Aryl-N-D-fruktosiden (Kurze Mitteilung). Knotz Fl.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 4, 703—706 (нем.)

Улучшен способ получения N-фруктозидов. Синтез анилин-N D-фруктозида (I) осуществлен при конденсации 6 *г* фруктозы (II) и 4 *г* анилина в 30 *мл* спирта в присутствии 0,1 моля катализатора конденсации на 1 моль II. Приведены катализаторы, продолжительность р-ции в минутах (считая от начала кипения) и выходы I в %: H_3BO_3, 3, 6176; $(C_2H_5O)_2POCl$ (III), 8, 47,65; $POCl_3$, 3, 47,0; C_6H_5COOH, 30, 27,0; $ClCH_2COOH$, 10, 44,7; $(C_6H_5NH)_2POOH$, 5, 43,5; т. пл. I 152—153° (разл.; из абс. сп.); $[\alpha]^{20}D$ —196,7° (*c* 1), —201,1° (*c* 1; сп.). *n*-Фенетидин-N-D-фруктозид (IV) получают при кипячении (3 мин.) 6 *г* II и 6 *г* *n*-фенетидина в 30 *мл* абс. спирта с 0,54 *г* III; выход IV 48,6%, т. пл. 140° (из сп.); $[\alpha]^{20}D$ —179,8° (*c* 0,8). *n*-Анизидин-N-D-фруктозид синтезируют аналогично IV из 6 *г* II и 5 *г* *n*-анизидина, выход 50,1%, т. пл. 141—142° (разл.; из сп.); $[\alpha]^{20}D$ —195,5° (*c* 1,6). *n*-Толуидин-N-D-фруктозид (из 6 *г* II и 4,6 *г* *n*-толуидина), выход 45,8%, т. пл. 155—156° (из сп.); $[\alpha]^{20}D$ —190,4° (*c* 1). Уд. вращения определены в пиридине. А. Лютенберг

28884. **Избирательное замещение в сахарозе. II. Синтез 2,3,3′,4,4′-пентаметилсахарозы и миграция ацетила в сахарозе от $C_{(4)}$ к $C_{(6)}$. Мак-Кьюэн, Хейуорд** (Selective substitution in sucrose. II. The synthesis of 2,3,3′,4,4′-penta-O-methyl sucrose and C_4 to C_6 acetyl migration in sucrose. McKeown G. G., Hayward L. D.), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 9, 992—997 (англ.)

Изучалось строение три-(трифенилметил)-пентаацетилсахарозы (I), из которой ранее была получена 1′,4,6′-триметилсахароза (II) (см. сообщение I, РЖХим, 1957, 51353). I превращали в тетрагидрат три-(трифенилметил)-сахарозы, т. размягч. 125—130°, $[\alpha]^{22}D$ +14,7° (*c* 3,3; хлф.), из которого получено пентаметильное производное, $[\alpha]^{17}D$ +32,4° (*c* 6,14; хлф.), и далее 2,3,3′,4,4′-пентаметилсахароза, сироп, $[\alpha]^{23}D$ +64,3° (*c* 1,46; вода). Строение последней доказано идентификацией продуктов гидролиза 2,3,4-триметил-D-глюкозы и 3,4-диметил-D-фруктозы. Тем самым установлено, что I является 1,6,6′-три-(трифенилметил)-2,3,3′,4,4′-пентаацетилсахарозой, образование II из I объясняется миграцией ацетила в гликопиранозном остатке пентаацетилсахарозы от $C_{(4)}$ к $C_{(6)}$ в процессе синтеза II. Обсуждается возможная конформация переходного состояния при этой миграции с образованием *м*-диоксанового кольца циклич. ортоэфира. В. Векслер

28885. **«О фенолгликозидах». Сообщение 4. О синтезе некоторых салициламид-α-L-арабопиранозидов и β-D-ксилопиранозидов и их расщепляемости «эмульсином миндаля». Вагнер, Кюмштедт** (Über die Synthese einiger Salicylamid-α-L-arabopyranoside und-β-D-xylopyranoside und ihre Spaltbarkeit mit «Mandel-Emulsin». 4. Mitteilung über «Phenolglykoside». Wagner Günther, Kühmstedt Hans), Arch. Pharmazie, 1957, **290**, № 7, 305—312 (нем.)

Синтезированы салициламидтриацетил-β-D-ксилопиранозид (I), салициламид-β-D-ксилопиранозид (II), салицилметиламидтриацетил-β-D-ксилопиранозид (III), салицилметиламид-β-D-ксилопиранозид (IV), салицилдиметиламидтриацетил-β-D-ксилопиранозид (V), салициламидтриацетил α-L-арабопиранозид (VI), салициламид-α-L-арабопиранозид (VII), салицилметиламидтриацетил-α-L-арабопиранозид (VIII), салицилметиламид-α-L-арабопиранозид (IX), салицилдиметиламидтриацетил-α-L-арабопиранозид (X), салицилдиметиламид-α-L-арабопиранозид (XI). Салициламидгликозиды пентоз (САП) труднее растворимы в воде, нежели соотв. соединения гексоз. Ферментативное расщепление САП проводилось в тех же условиях, что и для гексоз, но с более разб. р-рами. Алкилирование II и VII снижает скорость расщепления их эмульсином. Синтез салициламидпентозидов осуществляли взаимодействием 2 молей K-соли салициламида или его N-метилпроизводного с 1 молем α-ацетобромксилозы или β-ацетобромарабинозы в водно-ацетоновом р-ре; через 24 часа ацетон отгоняли, триацетильное производное извлекали бензолом, промывали 5%-ным р-ром KOH и водой, высушивали и бензол отгоняли в вакууме. Дезацетилирование р-ром CH_3ONa в CH_3OH (Zemplén G., Pascu E., Ber., 1929, 62, 1613). Выход

I, 52%, т. пл. 189° (из CH_3OH). $[\alpha]^{21,5} D$ — 70,4° (*c* 5,04). II, т. пл. 172—176° (из воды), $[\alpha]^{18,5} D$ — 39,9° (*c* 1,59). III, выход 53%, $[\alpha]^{21,5} D$ — 61,2° (*c* 4,85). **IV**, т. пл. 183—185° (из воды), $[\alpha]^{18,5} D$ — 37,9° (*c* 1,97). **V** не был получен в чистом виде. **VI**, выход 43%, аморфный. VII, т. пл. 163—165° (из воды), $[\alpha]^{20} D$ — 34,3° — (*c* 1,52). **VIII**, выход 40%, аморфный. **IX**, т. пл. 219—221° (из CH_3OH), $[\alpha^{20}] D$ — 51,5° (*c* 0,99). **X**, выход 36%, аморфный. **XI**, т. пл. 213—215° (из CH_3OH); $[\alpha] D \pm 0°$. Уд. вращение **I** и **III** определено в $CHCl_3$, II, IV, VII, IX и XI в CH_3OH. Сообщение 3 см. РЖХим. 1958, 18045. Е. Алексеева

28886. **«О фенолгликозидах». Сообщение 5. Поведение салициламидгликозидов и салициламидагликонов при распределительной хроматографии на бумаге.** Вагнер, Кюмштедт (Über das Verteilungsverhalten von Salicylamidglykosiden und Salicylamidaglykonen. 5. Mitteilung über «Phenolglykoside». Wagner Günther, Kühmstedt Hans), Arch. Pharmazie, 1957, **290**, № 7, 313—317 (нем.)

Определено значение R_f для 16 салициламидгликозидов (I) (β-D-глюкопиранозида, β-D-галактопиранозида, β-D-ксилопиранозида, α-L-арабопиранозида) и 5 агликонов (салициламида, салицилметиламида (**II**), салицилдиметиламида (III), *н-* и *изо*-салицилпропиламида). Для изучения распределительной способности применялись смеси (по объему): *н*-бутанол (**IV**): вода (1 : 1); **IV** : 2,5%-ный р-р NH_4OH (2 : 1), **IV**: CH_3COOH: вода (4 :1 : 5). Установлено, что как для **III**, так и для **III**-гликозидов наблюдаются более низкие значения R_f, нежели для II и П-гликозидов. Это объясняется тем, что не алкилированные или моноалкилированные **I** способны образовывать гидрофобные ассоциаты. Обсуждается возможность влияния внутримолекулярных «хелатных» структур на поведение **I** при распределительной хроматографии. Е. Алексеева

28887. **О несимметричных метилтолилгидразинах и их реакциях с сахарами.** Штро (Über asymm. Methy-tolyl-hydrazine und ihre Reaktionen mit Zuckern. Stroh Hans-Hartwig), Chem. Ber., 1957, **90**, № 3, 352—357 (нем.)

Получены и охарактеризованы три изомерных *несимм*-метилтолилгидразина и исследована их способность конденсироваться с сахарами: D-треозой (**I**), D-эритрозой (II), L-арабинозой (**III**), D-ликсозой (**IV**), D-ксилозой (V), L-рамнозой (**VI**), L-фукозой (**VII**), D-галактозой (VIII), D-маннозой (**IX**), D-глюкозой (**X**), D-фруктозой (XI), D-сорбозой (**XII**), D-мальтозой (**XIII**), лактозой (XIV); а также с бензальдегидом (**XV**). В обычных условиях получения гидразонов α-метил-*о*-толилгидразон (XVI) не дает гидразонов с **I—XV**; α-метил-*м*-толилгидразин (**XVII**) и α-метил-*п*-толилгидразин (**XVIII**) дают гидразоны с **III**, **IV**, **VI—IX** и **XV**, причем **XVIII** реагирует с бо́льшей скоростью и дает бо́льший выход, чем **XVII**. Так как гидразоны **III**, **VIII** и **IX** отличаются очень плохой растворимостью, то **XVIII** может быть использован для выделения этих сахаров из смесей, для чего полученный гидразон расщепляют кипячением р-ра в 50%-ном спирте с C_6H_5CHO. 64,2 *г* *м*-толуидина растворяют в 90 *мл* эфира и р-р смешивают с 37,8 *г* $(CH_3)_2 SO_4$; по окончании очень бурной р-ции из охлажд. смеси извлекают монометил-*м*-толуидин эфиром, а затем подвергают нитрозированию; нитрозамин, масло, т. кип. 130—131°/12 *мм*. Аналогичным образом получают N-нитрозо-N-метил-*о*-толуидин, масло, т. кип. 122,5—123,5° / 12 *мм*, и N-нитрозо-N-метил-*п*-толуидин, призмы, т. пл. 53° (из сп.-эф.). Нитрозамин (25 *г*) в виде суспензии в смеси спирта (62,5 *мл*), воды (62,5 *мл*) и CH_3COOH (60 *мл*) восстанавливают Zn-пылью, получают в виде бесцветных жидкостей: **XVII**, т. кип. 113—115°/12 *мм*; **XVI**, т. кип. 92—92°/12 *мм*, и **XVIII**, т. кип. 114—115°/12 *мм* и т. пл. +17°. Пропусканием сухого HCl (газа) в эфирные р-ры **XVI**, **XVII** и **XVIII** получают соответственно хлоргидраты (ХГ): ХГ **XVI**, т. пл. 147—148° (из сп.-эф.), ХГ **XVII**, т. пл. 149—150° (из сп.-эф.), и ХГ **XVIII**, т. пл. 147—148° (из сп.-эф.). Для получения гидразонов водн. р-р (30 *мл*), содержащий 0,0025 моля сахара, смешивают с ХГ гидразина (0,00375 моля) и CH_3COONa (545 *мг*). Через 20 час. (~20°) кристаллы отсасывают, промывают водой и перекристаллизовывают из абс. или 80%-ного спирта. Гидразоны (перечислены сахар, гидразин, т. пл. в °C, $[\alpha]^{20} D$ (*c* 1; C_5H_5N): **VIII**, **XVIII**, 192,—19°; **VIII**, **XVII**, 181,—13°; **IX**, **XVIII**, 188—189, +38°; **IX**, **XVII**, 170—171, +49°; **VI**, **XVIII**, 149—150, – 32°,; **VI XVIII**, 134,—37°; **VII**, **XVIII**, 180, ~0°; **VII**, **XVII**, 167, —, **III**, **XVIII**, 172,—20°; **III**, **XVII**, 148, —14°; **IV**; **XVIII**, 147, +24°; **IV**, **XVII**, 152,—; **XV**, **XVIII**, 93, —; **XV**, **XVII**, 93, —. И. Кожина

28888. **Распад гликогена до изомальтотриозы и нигерозы.** Вулфром, Томпсон (Degradation of glycogen to isomaltotriose and nigerose. Wolfrom M. L., Thompson A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4212—4215 (англ.)

Доказано, что в продуктах частичного кислотного гидролиза гликогена (из бычьей печени) содержится кроме ранее найденных трисахаридов мальтотриозы и панозы также изомальтотриоза [α-D-глюкопиранозил (1 → 6)-α-глюкопиранозил (1 → 6)-D-глюкопираноза] и дисахарид нигероза (3-α-D-глюкопиранозил-D-глюкоза). Эти факты подтверждают, что в гликогене имеются расположенные по соседству друг с другом 1—6-связи и в небольшом кол-ве 1—3-связи. После электрофореза на бумаге выделено быстро идущее в-во. Показано, что кристаллическая паноза с т. пл. 220—221°, $[\alpha]^{25} D$ + 160,4° → 150,6° (140 мин.; *c* 3,8; вода) существует в двух диморфных модификациях А и Б, дающих различные рентгенограммы и способных к взаимному переходу. Е. Каверанева

28889. **Новый аспект окисления полиолов перйодатом.** Баркер, Шоу (A new aspect of the periodate oxidation of polyols. Barker G. R., Shaw D. F.), Proc. Chem. Soc., 1957, Sept., 259—260 (англ.)

Все соединения, содержащие *цис-цис-цис*-1,2,3-триольную группировку в шестичленном кольце, образуют относительно стабильный промежуточный комплекс (К) с JO_4^-, что может быть использовано в определении структур инозитов и их производных и исследовании мутаротации углеводов. Из рассмотрения моделей следует, что одна OH-группа должна иметь *Э*-, две другие-*П*-расположение. К не стоек в кислых р-рах. При окислении перйодатом рибозы (I) в буферном р-ре, pH ~ 7, за несколько минут поглощается 1 моль окислителя, затем медленно еще 3 моля. I может быть в первой стадии возвращена из р-ра; при определении кол-ва окислителя с арсенитом после титрования избытка последнего цвет йода усиливается — то и другое подтверждает образование К. Разложение К до йодата и продуктов окисления I является р-цией первого порядка до 75%-ного расщепления I. В. Зеленкова

28890. **Структура микозамина.** Уолтерс, Датчер, Винтерштейнер (The structure of mycosamine. Walters David R., Dutcher James D., Wintersteiner O.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 18, 5076—5077 (англ.)

Азотсодержащей составляющей антифунгальных антибиотиков (А) (нистатина и амфотерицина) является аминосахар микозамин (I). Из продуктов аце-

толиза А или продуктов их гидрирования хроматографически на Al_2O_3 выделили тетраацетилмикозамин (II), т. пл. 159—161°, $[\alpha]^{23}D$ +39° (*c* 1; сп.). II с $(CH_3O)_2Ba$ в CH_3OH образует N-ацетилмикозамин (III), т. пл. 191—192°, $[\alpha]^{23}D$ —46° (*c* 1; сп.). III окисляется 1 молем HJO_4 в 2-ацетамидо-3-окси-4-формоксипентаналь (IV). IV реагирует с 1 молем основания, образуя HCOOH и 2-ацетамидо-2,5-бисдезоксипентозу, т. пл. 128—130°, $[\alpha]^{23}D$ —81° (*c* 1; сп.). III с HCl-CH_3OH превращается в N-ацетилметилмикозаминид, т. пл. 168—170, $[\alpha]^{23}D$ +47° (*c* 0,9; сп.). III восстанавливается $LiAlH_4$ до N-этилметилмикозаминид, т. пл. 90,5—92,5°, $[\alpha]^{23}D$ +25° (*c* 1; вода), который с 2 молями $NaJO_4$ дает гидрат D-метокси-D-метилдигликолевого альдегида, т. пл. 99—102°, $[\alpha]^{23}D$ +131 (*c* 0,5; вода), идентичный с ранее известным (Maclay W. D. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1939, **61**, 1660). На основании этих данных для I предложена структура HOCHCHOHCH(NH_2)CHONCH(CH_3)O.

В. Зеленкова

28891. О реакциях D-глюкозамина. V. Образование гликозидов D-глюкозамина из оксазолинового производного. Михель, Кёхлинг (Über die Reaktionen des D-Glucosamins, V. Die Bildung von Glykosiden des D-Glucosamins aus einem Oxazolin — Derivat. Micheel Fritz, Köchling Heinz), Chem. Ber., 1957, 90, № 8, 1597—1598 (нем.)

Улучшен способ получения бромгидрата 2-фенил-4,5-(3,4,6-триацетил-D-глюкопирано)-Δ^2-оксазолина (I). Проведена р-ция сухого N-бензоил-1,3,4,6-тетраацетил-D-глюкозамина с насыщ. р-ром HBr в лед. CH_3COOH; через 1 час р-р упаривают в вакууме над KOH, остаток сиропа обрабатывают абс. эфиром; выход I 75—85%, т. пл. 110° (разл.), $[\alpha]^{24}D$ +37,3° (*c* 1,1; C_6H_5N-вода, 1 : 1). При растворении I в холодном CH_3OH pH падает с 6,8 до 3,5 и выделяется β-метил-N-бензоил-3,4,6-триацетил-D-глюкозаминид, идентичный ранее полученному (см. сообщение IV, РЖХим, 1958, 18048), выход 80%, т. пл. 222° (из сп.), $[\alpha]^{24}D$ +29,6° (*c* 1,05; хлф.). Аналогично из I образуется β-этил-N-бензоил-3,4,6-триацетил-D-глюкозаминид, выход 80—90%, т. пл. 223° (из абс. сп.), $[\alpha]^{28}D$ +20° (*c* 0,98; хлф.). Действием на I абс. C_5H_5N получают 2-фенил-4,5-(3,4,6-триацетил-D-глюкопирано)-Δ^2-оксазолин (II), выход 85%, т. пл. 56° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{23}D$ +44,7° (C_5H_5N-вода, 1 : 1). При р-ции со спиртами II также образует β-гликозиды.

А. Лютенберг

28892. Синтезы новых производных углеводов, обладающих потенциальной противоопухолевой активностью. Часть II. Хлоргидрат *бис*-2-(хлорэтил)-D-глюкозамина. Варга, Фехер, Лендвай (Synthesis of new sugar derivatives of potential antitumour activity. Part II. Di-2-(chloroethyl) D-glucosamine hydrochloride. Vargha L., Fehér Ö., Lendvai S.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 810-812 (англ.)

Хлоргидрат N-*бис*-(2-хлорэтил)-D-глюкозамина (I) синтезирован из D-глюкозамина. Взаимодействием тетраацетил-D-глюкозамина (II) с окисью этилена получен тетраацетил-N-*бис*-(2-оксиэтил) D-глюкозамин (III), который с $SOCl_2$ образовал тетраацетил-N-*бис*-(2-хлорэтил)-D-глюкозамин (IV). Гидролиз IV HCl-к-той привел к I. Попытки приготовить метан- и *n*-толуолсульфопроизводные, аналогичные I, в надежде получить цитоактивные соединения, оказались неудачными. К р-ру 188 *г* окиси этилена в 340 *мл* воды прибавляют при 10—15° 39,3 *г* II, выдерживают 9—12 дней, сгущают в вакууме до 100 *мл*. Выпадает осадок III (23—26 *г*), т. пл. 131,5—132,5° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ +38,6° (*c* 1; хлф.). К р-ру 10 *г* III в 80 *мл* $CHCl_3$ и 7,5 *мл* C_5H_5N при 0° прибавляют 10 *мл* $SOCl_2$, кипятят 5 час., р-ритель отгоняют в вакууме, остаток промывают ледяной водой. Выход IV 10 *г*, т. пл. 103—104° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ +39,1° (*c* 1; хлф.). Действие на III *n*-толуолсульфохлорида в аналогичных условиях также приводит к IV. С метансульфохлоридом получен тетраацетил-N-*бис*-(2-метансульфоэтил)-D-глюкозамин, т. пл. 125—127° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ +18,8° (*c* 1; хлф.). Р-р 10 *г* IV в 95 *мл* конц. HCl оставляют на 7—8 час. при 50°, выпаривают в вакууме, остаток смешивают с ацетоном, выпавший осадок растворяют в водн. ацетоне (20% воды), осветляют углем и осаждают ацетоном тригидрат I, т. пл. 75,7—76,5°, $[\alpha]^{20}D$ +25,4° → 42,3° (8 час.; *c* 1,14; CH_3OH), глюкозазон и фенил-D-глюкозотриазол. При хранении в присутствии воды I превращается в Гл—$N^+(CH_2CH_2Cl)CH_2CH_2OCl^-$, где Гл — остаток глюкозы. I оказался активным против Guerin опухоли у крыс, но в дозе, близкой к летальной. Часть I см. РЖХим, 1958, 25268.

И. Кожина

28893. Новый глюкозид из семян джута. Абубакиров Н. К., Масленникова В. А., Горовиц М. Б., УзССР Фанлар акад. докладлари, Докл. АН УзССР, 1957, № 6, 23—27 (рез. узб.)

Из семян джута *Corchorus olitorius* L. выделен глюкозид ($C_{35}H_{52}O_{14}$), олиторизид (I). 5 *кг* обезжиренных семян джута извлекают спиртом, упаривают р-р в вакууме, остаток разбавляют 3 *л* горячей воды, обрабатывают насыщ. р-ром $(CH_3COO)_2Pb$, избыток Pb^+ осаждают $(NH_4)_2HPO_4$, фильтрат упаривают в вакууме до 700 *мл*. После длительного стояния получают 3,5 *г* кристаллич. глюкозидов. Фильтрат обрабатывают смесью $CHCl_3$ и спирта (1 : 1). После упаривания получают 8,5 *г* вязкой массы, которую хроматографируют на Al_2O_3, вымывают спиртом. Медленным испарением элюата получают 1,5 *г* кристаллич. глюкозида. Выход I 0,1% от веса семян. Последовательной хроматографией на Al_2O_3, многократной кристаллизацией из смеси спирта с эфиром получают I, т. пл. 224° (разл.), $[\alpha]^{18}D$ —4° (*c* 2,127; CH_3OH). I дает р-ции, характерные для стероидных глюкозидов; легко гидролизуется на холоду спирт. р-ром HCl. Из гидролизата выделен генин ($C_{23}H_{32}O_6 \cdot 0,5H_2O$) (II) с т. пл. 178° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ +39,5° (*c* 2,936; CH_3OH). По свойствам II сходен со строфантидином. Под действием спирт. р-ра KOH II изомеризуется в в-во с т. пл. 244°, трудно растворимое в спирте.

Е. Алексеева

28894. Новый метод синтеза α-гликозидов. Хельферих, Кашеликар (Über eine neue Methode zur Synthese von α-Glykosiden. Helferich Burckhardt, Kashelikar D. V.), Chem. Ber., 1957, 90, № 9, 2094—2096 (нем.)

1-(2,4,6-триметилбензоил)-β-D-глюкоза (I) и -галактоза (II) в среде метилового, этилового или аллилового спирта в присутствии кислых катализаторов вступают в р-цию со спиртами с образованием соответствующих α-гликозидов. Тетраацетил производные I и II в р-цию не вступают. Р-р 1 *г* I и 0,2 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (III) в 50 *мл* абс. CH_3OH оставляют при ~ 20° до изменения αD с +0,17° (через 3 мин.) (*l* 1 *дм*) до +2,02° (через 100,5 часа); р-р разбавляют 50 *мл* воды, нейтрализуют 1 н. NaOH и выпаривают в вакууме досуха; остаток ацетилируют смесью C_5H_5N и $(CH_3CO)_2O$ (~ 20°, 50 час.), получают тетраацетилметил-α-D-глюкозид, выход 58%, т. пл. 101—102° (из петр. эф.), $[\alpha]^{23}D$ +133° (хлф.). Аналогично проводят р-цию с II в абс. CH_3OH + III, α +0,36° (7 мин.) → +2,44° (40,5 часа); выход тетраацетилметил-α-D-галактозида 51%, т. пл. 84—86°, $[\alpha]D$ +132° (хлф.). Применение этилового спирта вместо CH_3OH приводит к тетраацетилэтил-α-D-галактозиду (через 120 час α D +1,78)°, выход 52%, т. пл. 84—86° (из абс. сп. и петр. эф.), $[\alpha]D$ +135,5° (хлф.). С аллиловым спиртом (вместо CH_3OH) получают тетраацетилаллил-α-D-

галактозид (через 125 час. αD +1,74°), выход 46%, т. пл. 67—69°, $\alpha^{23}D$ +130,3° (хлф.). Авторы считают возможным, что в природе ферментативные синтезы α-гликозидной связи протекают аналогично.

А. Лютенберг

28895. **Щелочной гидролиз глюкозидной связи. II. Исследование целлобита, лактита и мальтита. Дрюселиус, Линдберг, Теандер** (Alkaline hydrolysis of glycosidic linkages. II. Investigation of cellobitol, lactitol and maltitol. Dryselius Elisabeth, Lindberg Bengt, Theander Olof), Acta chem. scand., 1957, 11, № 4, 663-667 (англ.)

Изучено расщепление восстановленных дисахаридов: целлобита (I), лактита (II) и мальтита (III), полученных восстановлением соответствующих дисахаридов при помощи $NaBH_4$, в 10%-ном р-ре щелочи при 170° (в условиях сульфитной или содовой варки целлюлозы). I, т. пл. 149—150° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +8°. В этих условиях из I образуются глюцит (IV), левоглюкозан (V), 1,4-ангидро-D-глюцит, так называемый арлитан (VI); из II — 1,6-ангидро-D-галактоза (VII), VI, IV; в обоих случаях выделены неизмененные I и II, а также неидентифицированные соединения. Из III образуется VI и IV. Изучена устойчивость полученных в-в в условиях р-ции. Низкий выход V и VII объясняется разложением их в этих условиях. Для разделения полученных в-в смесь хроматографировали на колонке с целлюлозой. Смесь, полученная из I (1 г), р-ритель этилацетат: уксусная к-та : вода (3 : 1 : 1) состоит из следующих фракций: **а** 33 мг V, т. пл. 178—180° (из сп.); **б** 475 мг VI, т. пл. 116—117° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ —22°; **в** 209 мг IV, т. пл. 96—97° (из сп.); **г** неидентифицированное в-во, при гидролизе давшее IV и глюкозу, 76 мг; **д** 277 мг I. Смесь, полученная из II, р-ритель метилэтилкетон, насыщ. водой, состоит из следующих фракций: **а** 0,18 г VII, т. пл. 224—226°, $[\alpha]^{20}D$ —22°; **б** 0,18 г VI; **в** 0,4 г IV; **г** 1,49 г II. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 67596.

А. Юркевич

28896. **Строение арабогалактана из мачтовой сосны** *Pinus banksiana* Lamb. **Бишоп** (Constitution of an arabogalactan from jack pine (*Pinus banksiana* Lamb). Bishop C. T.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 9, 1010—1119 (англ.)

Изучалось строение водорастворимого арабогалактана (I) из древесины мачтовой сосны (*Pinus banksiana* L.). I — гомогенное в-во, средняя степень полимеризации 53 ± 3, при гидролизе дает арабинозу (II) и галактозу (III) в мол. отношении 1 : 13. Гомогенность I доказана дробным осаждением спиртом и электрофорезом. Гидролиз метилированного I дал смесь 4 молей 2,3,5-триметил-L-арабинозы, 12—13 молей 2,3,4,6-тетраметил-D-галактозы, 19 молей 2,3,4-триметил-D-галактозы, 1 моля 2,6-диметил-D-галактозы, 14 молей 2,4-диметил-D-галактозы. При гидролизе I разб. $(COOH)_2$ отщепляется в основном II, что указывает на наличие II в фуранозидной форме. Полученные результаты указывают на высокоразветвленную структуру I, в точках разветвления находятся остатки III.

А. Юркевич

28897. **Окисление ламинарина периодатом. Андерсон, Херст, Маннерс** (Periodate oxidation of laminarin. Anderson F. B., Hirst E. L., Manners D. J.), Chemistry and Industry, 1957, № 35, 1178 (англ.)

Использован метод сравнительного окисления $NaJO_4$ глюкозанов и соответствующих им спиртов (РЖХим, 1957, 57706) для определения строения «растворимого» (РЛ) и «нерастворимого» ламинарина (НЛ). При окислении РЛ получено 0,053 моля CH_2O на остаток ангидрогексозы, соответствующий ламинарит дал 0,068 моля CH_2O. Следовательно, ~75% молекул РЛ оканчиваются остатком маннита (ОМ), средняя длина цепи ~19 глюкозных остатков, что подтверждается также кол-вом выделившейся HCOOH. В образце НЛ ~46% молекул оканчиваются ОМ, длина цепи ~24% остатка. Предположено, что β-1 : 6-глюкозидная связь между конечными ОМ и глюкозными цепями препятствует окислению последних.

Г. Зарубинский

28898. **Изотиоцианаты. XXVIII. Новый изотиоцианатный глюкозид (глюкобарбарин), дающий при ферментативном гидролизе (—)-5-фенил-2-оксазолидентион. Кер, Гмелин** (Isothiocyanates XXVIII. A new isothiocyanate glucoside (glucobarbarin) furnishing (—)-5-phenyl-2-oxazolidinethione upon enzymic hydrolysis. Kjaer Anders, Gmelin Rolf), Acta chem. scand., 1957, 11, № 5, 906—907 (англ.)

Из экстракта семян рода *Barbarea* (*Cruciferae*) выделены 2 глюкозида: глюконастурцин, идентичный с ранее полученным (Gadamer, Liebigs Ann. Chem., 1899, 237, 507, 218), и новый глюкозид, названный глюкобарбарином (I). I при ферментативном гидролизе мирозиназой образует (—)-5-фенил-2-оксазолидентион (II), т. пл. 125° (из этилацетата-*н*-C_6H_{14}), $[\alpha]^{23}D$ —70,8 ± 1,5° (*с* 2; CH_3OH); приведены данные УФ-спектра. II, вероятно, образуется из 2-окси-2-фенилэтилизотиоцианата, первичного продукта гидролиза I. Для сравнения рацемат II синтезирован из (±)-нитрила миндальной к-ты через (±)-2-амино-1-фенилэтанол по известной методике (РЖХим, 1957, 19079). Этим же способом синтезированы оба энантиоморфа II. Сообщение XXVII см. РЖХим, 1958, 17759.

В. Зеленкова

28899. **Реакция димерной 5-альдо-1,2-изопропилиден-D-*ксило*-пентофуранозы с цианидом и получение дигидрата 1,2-изопропилиден-L-йодофуруроната-6-C^{14} кальция. Шаффер, Исбелл** (Reaction of dimeric 5-aldo-1,2-O-isopropylidene-D-*xylo*-pentofuranose with cyanide and the preparation of calcium 1,2-O-isopropylidene-L-idofururonate-6-C^{14} dihydrate. Schaffer Robert, Isbell Horace S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3867—3868 (англ.)

Водный р-р 12,54 г 5-альдо-1,2-изопропилиден-D-*ксило*-пентофуранозы (I), 12,65 г $Na_2S_2O_5$ и 3,4 г NaCN смешивают при 0°, оставляют на 3 суток при 20° и затем 1 час при 90°, прибавляют Na_2CO_3 (7 г), кипятят 3 часа, деионизируют при 0° амберлитом IR-120 H (AM), приливают при охлаждении к $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (41,6 г), удаляют избыток последнего током CO_2 и 1/10 часть фильтрата берут для анализа. Из остального р-ра при упаривании в вакууме получают моногидрат 1,2-изопропилиден-L-глюкофуруроната бария (II) (7,77 г). Маточный р-р деионизируют 75 г AM (0°), обрабатывают $CaCO_3$ (5 г), сгущают в вакууме и выделяют дигидрат 1,2-изопропилиден-D-йодофуруроната кальция (III) (4,2 г), $[\alpha]^{20}D$ —11,8° (*с* 3; вода). Повторение синтеза из 1,11 г I и 0,005 моля $NaC^{14}N$ (12,5 мкюри) с ацетатным буфером (0,005 моля NaOH и 0,02 моля CH_3COOH) привело к выделению 6,75 мкюри II с $C(_6^{14})$. Из маточного р-ра после растворения в воде, обработки спиртом, пропускания через фильтр, покрытый углем, упаривания, обработки AM и затем 0,3 г $BaCO_3$ получают еще 0,18 г II-$C(_6^{14})$, с 0,13 г $CaCO_3$ получают 2,81 мкюри III с $C(_6^{14})$ (из сп.-воды, 6 : 1), а при применении нерадиоактивного носителя еще 0,53 мкюри; радиохим. выход III $C(_6^{14})$ 27% с учетом выхода II-$C(_6^{14})$ (см. РЖХим, 1957, 30742) 85%. С бисульфитным буфером соответствующие цифры 34,3% и 72%.

В. Зеленкова

28900. **Получение глюкозаминовых олигосахаридов. I. Разделение. Хоровиц, Розман, Блументал** (The preparation of glucosamine oligosaccharides. I. Separation. Horowitz Sylvia T., Roseman Saul, Blumenthal Harold J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 18, 5046—5049 (англ.)

Разработана методика гидролиза хитозана конц. HCl-к-той и разделения посредством ионообменной хроматографии образовавшихся олигосахаридов различных мол. весов. Н. Сидорова

28901. Полумикрометодика для исследования олигосахаридов. Хаф, Вудс, Перри (A semi-micro procedure for the investigation of oligosaccharides. Hough L., Woods B. M., Perry M. B.), Chemistry and Industry, 1957, № 32, 1100—1101 (англ.)

Разработан метод исследования олигосахаридов (ОС), основанный на том, что продукты восстановления ОС окисляются HJO_4 при pH 3,6 с выделением 1 моля HCHO в случае 1,2-, 1,5- и 1,6-связей конечной гекситной группы и 2 молей HCHO в случае 1,3- и 1,4-связей. В фосфатном буфере (pH 8) и с $NaHCO_3$ происходит сверхокисление и гекситы 2-го типа образуют добавочно 1 моль HCHO. 5 *мг* лактозы восстанавливают 10 *мг* $NaBH_4$ в 5 *мл* воды, добавляют 0,2 *мл* 2 н. H_2SO_4, подходящий буфер, *n*-оксибензальдегид и избыток 0,3 *M* $NaJO_4$, доводят до 50 *мл* и определяют кол-во HCHO колориметрически (при pH 3,6) с хромотроповой к-той, а с $NaHCO_3$ — фенилгидразинферрицианидным методом (РЖХим, 1957, 48341). Восстановление $NaBH_4$ заканчивается за несколько часов, за исключением замещ. у C(3). Метод проверен на-D-глюкозе, 3-метил-D-глюкозе, мелибиозе, мальтозе, целлобиозе, софорозе, ламинарибиозе, 5-(α-L-арабинопиранозил)-L-арабинозе, 3-(β-L -ксилопиранозил)- L арабинозе и панозе. В. Зеленкова

28902. Камедь растения *Combretum verticillatum*. Мак-Илрой (*Combretum verticillatum* gum. McIlroy R. J.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 4147—4148 (англ.)

Камедь африканского дерева *Combretum verticillatum* на 90% растворима в 4%-ном водн. р-ре NaOH и осаждается подкисленным спиртом; полученный продукт растворяют в воде, подкисленной HCl, и осаждают ацетоном. Содержание золы в очищ. камеди 10,5%, $[\alpha]^{25}D$ +53° (*c* 0,90; вода); не восстанавливает Фелинговой жидкости. Из продуктов кислого гидролиза выделены хроматографически арабиноза, галактоза и глюкуроновая к-та. Камедь является галактоарабаном, содержащим 15% ангидрогалактозы и 38% ангидроарабинозы. Р. Топштейн

28903. Выделение мирицетин-3-дигалактозида из *Betula verrucosa* и *Betula pubescens*. Хёрхаммер, Вагнер, Лук (Isolierung eines Myricetin-3-digalaktosides aus *Betula verrucosa* und *Betula pubescens*. Hörhammer L., Wagner H., Luck R.), Arch. Pharmazie, 1957, 290, № 7, 338—341 (нем.)

Листья березы (из смеси *Betula verrucosa* и *B. pubescens*) извлекают CH_3OH (при 2 *ат*), экстракт упаривают, остаток разбавляют горячей водой, отделяют хлорофилл и для очистки извлекают $CHCl_3$, эфиром, смесью эфира и этилацетата (8 : 2) и упаривают, получают известный гиперозид (I). Дальнейшее извлечение проводят этилацетатом и при сгущении получают кристаллич. осадок, в котором хроматографией на бумаге найдены I, R_f 0,51, и небольшие кол-ва побочных гликозидов: 1) R_f 0,67, 2) R_f 0,39, новый мирицетин-3-дигалактозид (II) $C_{27}H_{30}O_{18}$, выход 0,7 *мг*%, т. пл. 195—196° (из CH_3OH), выделен хроматографией на бумаге. При нагревании II с 2%-ной H_2SO_4 отщепляются 49,9% аглюкона мирицетина (III). Содержание 50,1% сахара указывает на содержание двух молекул дигексозы; в гидролизате галактоза (IV) идентифицирована превращением в озазон и хроматографией на бумаге. Кипячением III с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa получен гексаацетилмирицетин, т. пл. 206—208° (из CH_3OH). Р-р II в ацетоне кипятят 30 час. с $(CH_3)_2SO_4$ и K_2CO_3, неочищ. продукт р-ции гидролизуют 2%-ной H_2SO_4, получают 7,5,3',4',5'-пентаметилмирицетин, т. пл. (в общей части 121—123°) 221—225° (из CH_3OH). Этим доказано, что обе молекулы IV находятся в виде дигалактозида у C(3). Приведен УФ-спектр II. А. Лютенберг

28904. Действие тетраацетата свинца на терпены. XII—XIII. Действие на α-пинен. Мацубара (Matsubara Yoshiharu), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 7, 907—913 (японск.)

XII. 150 *г* α-пинена (I) в 2 *л* лед. CH_3COOH и 0,7 *л* $(CH_3CO)_3O$ окисляют при 60° добавлением порциями по 15—20 *г* 760 *г* $(CH_3COO)_4Pb$, перемешивают 2,5 часа, выливают в воду, нейтрализуют содой, извлекают C_6H_6, получают 203 *г* окисленного продукта, разгонкой разделяют на три части: углеводородную (**а**), т. кип. до 60°/30 *мм*, смесь моноацетатов спиртов (**б**) от 60°/30 *мм* до 125°/7 *мм*, смесь ацетатов гликолей (**в**) от 125°/7 *мм* до 168°/2 *мм*. Разгонкой фракции **в** получают фракцию (**г**) с т. кип. 130—133°/4 *мм*, выход 58 *г*, $n^{25}D$ 1,4705, d_4^{25} 1,0570, и фракцию (**д**) с т. кип. 176—179°/1,5 *мм*, выход 4 *г*, $n^{25}D$ 1,4812, d_4^{25} 1,1050. Омылением спирт. KOH фракции **г** получено 18 *г* смеси с т. кип. 128—131°/5 *мм*, из которой при стоянии выделено 3,3 *г* пинолгидрата (II), т. пл. 131—131,5° (из водн. сп.), $[\alpha]^{29}D$ —37,54° (*c* 3,6; абс. сп.), идентифицирован гидрированием до дигидропинолгидрата, т. пл. 139,5—140° (из сп.). Помимо II получено 1,5 *г* *транс*-терпина (III), т. пл. 157,5—158,5°. Маточные р-ры после II и III упарены в вакууме досуха и остаток окислен в C_6H_6 посредством $(CH_3COO)_4Pb$ при кипячении, в результате получены формальдегид и 1-метил-4-ацетилциклогексен-1, выход 1,8 *г*, т. пл. 70—72°/4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4719, d_4^{25} 0,9385; семикарбазон, т. пл. 160—161°. Эти данные подтверждают присутствие во фракции **г** *n*-ментен-1-диола-8,9 (IV). Омылением фракции **д** получено 1,5 *г* IV.

XIII. Разгонкой фракции **б** (см. сообщение XII) получают фракцию (**е**) с т. кип. 92—97°/7 *мм*, выход 61,7 *г*, $n^{25}D$ 1,4768—1,4794, d_4^{25} 0,9837—0,9832; фракцию (**ж**) с т. кип. 97—102°/7 *мм*, выход 4,6 *г*, $n^{25}d$ 1,4796, d_4^{25} 0,9875, и фракцию (**з**) с т. кип. 110—120°/7 *мм*, выход 2,3 *г*, $n^{25}D$ 1,4815, d_4^{25} 0,9878. После омыления 31 *г* **е** разгонкой и через *n*-нитробензоаты выделены: 3 *г* вербанола (V), т. кип. 93—94°/9 *мм*, $n^{25}D$ 1,4937, d_4^{25} 0,9775, $[\alpha]^{23}D$ —133,98° (*c* 3; абс. сп.); *n*-нитробензоат, т. пл. 84—84,5° (из сп.); дегидратация 2,7 *г* V кипячением (2 часа) в C_6H_6 с фталевым ангидридом привела к 1,7 *г* вербенена с т. кип. 56—58°/15 *мм*, $n^{25}D$ 1,5005, d_4^{25} 0,8799, $[\alpha]^{23}D$ +68,70° (*c* 5,7; абс. сп.); дибромид, т. пл. 69—70,5° (из петр. эф.). Помимо V выделено через кислый фталат 2,1 *г* *n*-ментадиен-1,8-ола-3 (VI), т. кип. 94—95°/9 *мм*, $n^{25}D$ 1,5010, d_4^{25} 0,9597; гидрирование VI (спирт, Pt-чернь) дало оптически неактивный ментол, т. кип. 101—103°, $n^{25}D$ 1,4611, d_4^{25} 0,8999; фенилуретан, т. пл. 103—104°; дегидратация VI нагреванием (110°, 2 часа) с фталевым ангидридом дала дигидродипентен (VII), идентифицированный в виде тетрабромида с т. пл. 155—156°; 1,4 *г* VII получен также при выделении VI через кислый фталат, т. кип. 64—65°/15 *мм*, $n^{25}D$ 1,4968, d_4^{25} 0,8539, $[\alpha]^{25}D$ —134,80°. Наконец, через кислый фталат выделено 0,6 *г* *n*-ментадиен-1,4-ола-9 (VIII); фенилуретан, т. пл. 142,5—143,5° (из петр. эф.). Из 4,5 *г* фракции **ж** через кислые фталаты выделены миртенол (IX), выход 1,5 *г*, т. кип. 97,5—98,5°/9 *мм*, $n^{25}D$ 1,4951, d_4^{25} 0,9748; кислый фталат, т. пл. 114—114,5° (из разб. сп.), и DL-α-терпинеол (X); фенилуретан, т. пл. 113—114°. В фракции **з** путем окисления до периллового альдегида посредством CrO_3 идентифицирован перилловый спирт (XI). Таким образом во фракции **б** обнаружены и доказаны ацетаты **V—XI**. Разгонкой фракции **а** выделены дипентен, идентифицирован в виде тетрабромида, т. пл. 125—126°,

и *n*-цимол, идентифицирован по образованию *n*-оксиизопропилбензойной к-ты после окисления посредством $KMnO_4$. Эти данные показали, что окисление I посредством $(CH_3COO)_4Pb$ сопровождается одновременной изомеризацией скелета I в окисленных продуктах. Сообщение XI см. РЖХим, 1958, 14618. Л. Яновская

28905. **О получении ментенов и их окисей. Пигулевский Г. В., Кожин С. А.,** Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 10, 93—105 (рез. англ.)

Из смеси Δ^2-(I)- и Δ^3-ментенов (II) после окисления C_6H_5COOOH (III) выделен *транс*-I. Гидрированием α-лимонена над Pt-черные получен *d*-карвоментен (IV). Последний и *транс*-I окислением посредством III превращают в сответствующие окиси. Окись I получена двумя способами: а) частичным окислением смеси I и II и б) частичным гидрированием этой смеси с последующим окислением посредством III. Перечисляются в-во, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, σD и $[\alpha]D$: *транс*-I, 55,5—56/15, 1,4502, 0,8100, —, +133,33°; IV, 65—65,5/14, 1,4459, 0,8233, +98,40°, +119,52°, α_j +102,44°, α_j +203,76°; окись I, 74—75/10, 1,4512, 0,9065, +42,8, +47,21°; окись IV, 66,5—66,7/7, 1,4509, 0,9059, +52,12°, +57,53°; окись II а) 69—70,5/11, 1,4438, 0,8928, +51,76°, +57,97°; б) 80—80,5/16, 1,4439, 0,8925, +49,96°, +55,98°. Приведены данные о спектрах комб. расс. *транс*-I, IV и окисей *транс*-I, II и IV, а также обзор методов получения I, II, IV и их окисей. С. Кустова

28906. **Дегидроацетоксилирование 8-ацетоксикарвотанацетона. (Получение DL-карвона). Суга, Мацуура** (Suga Takayuki, Matsuura Tamon), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 7, 1089—1099 (японск.)

Пиролиз 8-ацетоксикарвотанацетона (I) (получен окислением DL-α-терпинацетата посредством *трет*-бутилхромата) при обычном давлении и 220—280° привел к смеси, фракционной разгонкой и хроматографированием которой на силикагеле (эф.-гексан, 2 : 3) выделены CH_3COOH, выход 91%, DIL-карвон (II), выход 59%: семикарбазон, т. пл. 155—156°; оксим, т. пл. 92—92,5°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 187—187,2°; карвакрол (III), выход 7%; фенилуретан, т. пл. 134—135,5°; немного «диенона», 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 171—171,5° (очищен хроматографией на силикагеле — вулканич. пемзе, 4 : 1, р-ритель бзл.-петр. эф., 1 : 1); пиперитенон (IV), выход 13%; 2,4-динитрофенилгидразоны, т. пл. 132—133° (бзл.-петр. эф. и этилацетат-сп., 151—152° (этилацетат-сп., 7 : 3), 183,8—184,5 (метанол-этилацетат, 4 : 1) (2,4-динитрофенилгидразоны разделены хроматографически на силикагеле — вулканич. пемзе, 10 : 1, р-ритель бзл.-петр. эф., 3 : 2); все три динитрофенилгидразона практически имеют один и тот же УФ-спектр. Из полученных результатов заключено, что пиролиз I проходит с отщеплением первичного атома водорода и образованием II; III образуется из II; возникновение IV объяснено примесью в исходном I 8-ацетоксипиперитона, пиролиз которого идет с отщеплением при третичном С-атоме.

Л. Яновская

28907. **Аллофанат оксима 2_2-метил-α-ионона; α-нафтилсемикарбазоны иронов. Нав** (Allophanate d'oxime de méthyl-2_2-α-ionone; α-naphtylsemicarbazones d'irones (notes de laboratoire). Naves Yves-René), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 10, 1220 (франц.)

Описано получение аллофаната оксима 2_2-метил-α-ионона (I) и α-нафтилсемикарбазонов (НСК): *нео*-α-ирона (II), *нео-изо*-α-ирона (III) и β-ирона (IV). Смесь 2 *г* 2_2-метил-α-ионона (получен гидролизом его семикарбазона, т. пл. 203—204°, кипящим водн. р-ром фталевой к-ты), 4 *г* $NH_2NH_2OH \cdot HCl$, 6 *г* Na_2CO_3 и 10 *мл* 70%-ного спирта кипятят 1 час, получают оксим (V), т. кип. 125—136°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5260. Смесь 0,5 *г* V, 0,5 *г* $NH_2CONHCOCl$ и 7,5 *мл* C_6H_6 выдерживают 24 часа, удаляют C_6H_6, остаток обрабатывают 50 *мл* кипящей воды, горячий р-р фильтруют и по охлаждении выделяют I, т. пл. 151—152° (из бзл.). II и III получают гидролизом из 4-фенилсемикарбазонов; IV готовят аналогичным образом из его семикарбазона. Смесь 0,5 *г* II (или III, IV) и 0,5 *г* α-нафтилсемикарбазида растворяют в 15 *мл* спирта и 0,5 *мл* CH_3COOH и получают: НСК II, т. пл. 224—225° (из бзл.), НСК III, т. пл. 188—190° (из бзл.), и НСК IV, т. пл. 199—200° (из бзл.). Приведены данные ИК-спектров I—IV и УФ-спектров II—IV. М. Бурмистрова

28908. **Эфирное масло из *Chamaecyparis taiwanensis*. I. Кислотные компоненты. Линь Яо-дан, Ван Гун-цзун, Чжень Чжень-лун** (The essential oil of *Chemaecyparis taiwanensis*. I. Acidic components. Lin Yau-Tang, Wang Kung-Tsug, Chen Chen-Loung), J. Chinese Chem. Soc., 1955, ser, II, 2, 91—97 (англ.)

590 *г* эфирного масла, выделенного из корней растения, экстрагировали 3 *л* 2 н. NaOH, насыщали экстракт CO_2 и для отделения фенольных в-в экстрагировали опять эфиром. Эфирный экстракт встряхивали с 2 н. р-ром $CuSO_4$, испаряли эфир и после фракционирования в вакууме получили остаток (I), 0,5 *г* *n*-крезола, 75 *г* фракции (II), т. кип. 90—103°/8 *мм*, и другие фракции. 65 *г* II встряхивали с насыщ. р-ром $(CH_3COO)_2Cu$ и после перегонки получили остаток (III), 54 *г* Cu-комплекса нового троpolоида, который имеет т. кип. 88—92°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5126, дает фиолетовое окрашивание с $FeCl_3$ и фенилуретан, т. пл. 109—110° (из бзл.-петр. эф.). Из III выделили 0,7 *г* ярко-зеленых кристаллов, обесцвечивающихся без плавления при 245—248°. При обработке I спиртом получили Cu-комплексы α-туйяплицина (IV) и β-туйяплицина, которые были разделены по растворимости. При обработке 0,4 *г* зеленых кристаллов IV, т. пл. 233—235°, разб. H_2SO_4, получили α-туйяплицин, т. пл. 33—34°.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 22, 16359. P. Y. Ych

28909. **Эфирное масло из *Chamaecyparis taiwanensis* Masamune et Suzuki. II. Хамецин — новый природный трополоид. Линь Яо-Дан, Ван Гун-цзун, Чжэнь Чжэнь-лун** (Das ätherische Öl von *Chamaecyparis Taiwanensis* Masamune et Suzuki. II. Chamaecin, ein neues, natürliches Tropoloid. Lin Yau-Tang, Wang Kung-Tsung, Chen Chen-Loung), Riechstoffe und Aromen, 1956, 6, № 4, 97—98 (нем.)

Фракция масла, т. кип. 90—103°/8 *мм*, при обработке насыщ. р-ром $(CH_3COO)Cu$ дает Cu-комплекс хамецина, зеленый цвет которого исчезает при 245—250°. Из него обработкой 10%-ной H_2SO_4 с последующим извлечением эфиром получен хамецин, масло, при сплавлении с KOH + вода (290—300°) образует 2-окси-4-изопропилбензойную к-ту. С. Кустова

28910. **Реакция *экзо*-окиси норборнилена с бромистым водородом. Вальборский, Лонкрини** (Reaction of *exo*-norbornylene oxide with hydrogen bromide. Walborsky H. M., Loncrini D. F.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 9, 1117 (англ.)

Показано, что при обработке *экзо*-окиси норборнилена (0,18 моля) 48%-ной HBr при ≤ 15° образуется 2-*экзо*-бром-7-*син*-норборнилен (I), выход 39%, т. кип. 98—100°/5 *мм*, т. пл. 75,5—76° (из эф.-пентана), строение которого доказано восстановлением над 10%-ным Pd/C в спирте в известный 7-оксинорборнан (II), выход 92%, т. пл. 149—150°. Фенилуретан II, т. пл. 138—139° (из ацетонитрила). Окислением II CrO_3 в CH_3COOH получен норборнон-7, выход 20%; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 133—134°. При кипячении с водн. р-ром Li_2CO_3 I гидролизуется в *экзо-син*-норборнандиол-2,7, выход 91%, т. пл. 180—181°; дифенилуретан, т. пл. 221—222°. Г. Сегаль

28911. Строение оризанола. I. Продукты омыления. Цутия, Като, Эндо (Tsuchiya Tomotaro, Koto Akio, Endo Takuji), Токё когё сикэнсё хококу, Repts. Govt Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo, 1956, 51, № 10, 359—363 (японск.; рез. англ.)

«Оризанол» (I) (смесь в-в, выделенных из *Oryza sativa* L. и питательных для животных) омыляют 25%-ным спирт. КОН (кипячение 2 часа, затем 27—29°, 12 час.) и полученную смесь извлекают эфиром. Из эфирного экстракта получают смесь тритерпеновых спиртов, по-видимому, $C_{30}H_{50}O$ (выход 12,3 *г* из 17 *г* **I**). Дробной кристаллизацией из смеси выделены спирты, названные α-оризаиловым, т. пл. 155,8—156,7° (из CH_3OH), и β-оризаиловым, т. пл. 110—110,7° [α]*D* +56,3° (выделен хроматографией на Al_2O_3, вымыт *н*-гексаном). Из щел. р-ра получена смесь к-т, из которой выделена феруловая к-та, т. пл. 169,2—170,1° (из CH_3OH). Приведена кривая УФ-спектра **I**. Л. Яновская

28912. О синтезе сантонина. Абэ Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 7, 482—491 (японск.)

Обзор. Библ. 47 назв.

28913. Пикротоксин. Часть V. Холкер, Холкер, Мак-Гукин, Робертсон, Сарджент, Хатуэй (Picrotoxin. Part V. Holker J. S. E., Holker K. U., McGookin A., Robertson Alexander, Sargeant K., Hathway D. E.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3746—3754 (англ.)

На основании р-ции восстановления пикротоксинина (I) и критич. обсуждения литературных данных (РЖХим, 1957, 63679) обсужден вопрос о строении **I**. При восстановлении **I** $LiAlH_4$ образуются два продукта (II) и (III). **II** имеет 3 активных Н-атома, дает монометиловый эфир, диацетат и 2,4-динитрофенилгидразон (ДФНГ), что говорит о наличии полуацетальной системы >C(OH)O—. **III** имеет 4 активных Н-атома, дает диацетат, но не образует ни монометилового эфира, ни ДНФГ. **II** и его дигидропроизводное **(IIa)** реагируют с 1 молекулой HJO_4 и дают соединения **(IV)** и **(V)** соответственно, где должна быть α-гликольная группировка.

II, X III, XIII IV, VI, XI, XII

II R = C(CH₃) = CH₂, R′ = R″ = H; **III** R = C(CH₃) = CH₂, R′ = H, R″ = OH, R‴ = CH₂OH; **IV** R = C(CH₃) = CH₂, R′ = = CHO; **VI** R = C(CH₃) = CH₂, R′ = H; **X** R = C(CH₃)₂OH, R′ = R″ = H; **XI** R = C (CH₃)₂OH, R′ = CHO; **XII** R = C(CH₃)₂OH, R′ = H; **XIII** R = C(CH₃)₂OH, R′ = R‴ = H, R″ = OH

Гидролиз **IV** дает соединение **(VI)** и HCOOH. **III** при окислении HJO_4 образует **VI** и CH_2O. На основании данных ИК-спектров и превращений **VI** и его дигидропроизводного **(VIa)** для **II** принимается присутствие >C(OH)CH(OH)—O—C⋲, а для **III** >C(OH)-CH_2OH-группировок. При восстановлении **VIa** $LiAlH_4$ или каталитически образуется соединение **(VII)**. При гидрировании **VI** также образуется **VII**, в то время как восстановление с $LiAlH_4$ дает первоначально соединение **(VIII)**, изомерное с **VIa**, которое при дальнейшем гидрировании превращается в **VII**. Одновременно показано, что при восстановлении пикротина **(IX)** $LiAlH_4$ образуется соединение **(X)**, которое при действии HJO_4 дает смесь **(XI)** и **(XII)**. При обработке **VI** надбензойной к-той с последующим восстановлением $LiAlH_4$ образуется соединение **(XIII)**, которое получается и при восстановлении **XII**, что подтверждает близость строения **I** и **IX**. Смесь 5 *г* $LiAlH_4$, 500 *мл* эфира и 10 *г* **I** кипятят 24 часа в аппарате Сокслета и получают 4,6 *г* **II**, т. пл. 209—211°, [α]*D* —29° (*с* 1,6); диацетат, т. пл. 213—214°. Из маточного р-ра выделяют 0,3 *г* **III**, т. пл. 212—214°, [α]*D* —53° (*с* 1,11); диацетат, т. пл. 160—162°; ДНФГ **II**, т. пл. 298—300° (разл.); монометиловый эфир **II**, т. пл. 170—171°, [α]*D* +12° (*с* 2,38). При действии на последний 2,4-динитрофенилгидразина образуется ДНФГ **II**. Метиловый эфир **II** не реагирует ни с $(CH_3CO)_2O$, ни с $LiAlH_4$, ни с HJO_4, ни с 10%-ным р-ром КОН (100°, 3 часа). При восстановлении 10 *г* α-дигидропикротоксинина $LiAlH_4$ в условиях, описанных выше, получено 3,2 *г* **IIa**, т. пл. 209—211°, [α]*D* —9° (*с* 1,43); диацетат, т. пл. 216—218°; ДНФГ, аморфный. Метиловый эфир **IIa**, т. пл. 179—180°, [α]*D* +28° (*с* 1,08). К р-ру 4 *г* **II** в 60 *мл* воды прибавляют при 0° р-р 4,4 *г* $NaJO_4$, 20 *мл* воды и 3,5 *мл* H_2SO_4 и получают 3,13 *г* **IV**, т. пл. 171—172°, [α]*D* —121° (*с* 2,51), которое не дает семикарбазона и не ацетилируется. Смесь 2 *г* **IV** и 35 *мл* 1%-ного р-ра NaOH оставляют при 20° на 2 дня и получают 1,71 *г* **VI**, т. пл. 171—172°, [α]*D* —178° (*с* 4,03). Из маточного р-ра выделяют HCOOH в виде бензиминазола, т. пл. 169—170°. Моноацетат **VI** имеет т. пл. 205—206°. При окислении в вышеописанных условиях из 4 *г* **IIa** получают 3,2 *г* **V**, т. пл. 187—188°, [α]*D* —116° (*с* 3,09). При гидролизе 2,5 *г* **V** получается **VIa**, т. пл. 187—188°, [α]*D* —156° (*с* 3). Моноацетат **V**, т. пл. 200°; ДНФГ, т. пл. 246—250° (разл.). При обработке р-ра 5 *г* **VIa** в 125 *мл* воды при 0° р-ром 10 *г* $K_2Cr_2O_7$ в 65 *мл* 8 н. H_2SO_4 получают 3,7 *г* продукта $C_{14}H_{18}O_5$, т. пл. 224—228° (разл.), [α]*D* 81° (*с* 2,79). При восстановлении 4 *г* **VI** 3 *г* $LiAlH_4$ в 150 *мл* эфира образуется 3,92 *г* соединения **(VIб)**, т. пл. 179—180°, [α]*D* —49° (*с* 3,47); диацетат, т. пл. 207—209°. При обработке 0,5 *г* **III** в 20 *мл* воды р-ром 0,5 *г* $NaJO_4$ в 6 *мл* 4 н. H_2SO_4 получается 0,26 *г* **VI**. При восстановлении 0,5 *г* **VI** эфирным р-ром 1 *г* $LiAlH_4$ получается 0,44 *г* **VII**, т. пл. 215—216.5° [α]*D* —17° (*с* 3,85); диацетат, т. пл. 201—202°. **VII** образуется также при гидрировании **VI**, **VIa** или **VIб** в спирте в присутствии PtO_2. При восстановлении 8 *г* **IX** 5 *г* $LiAlH_4$ в 500 *мл* эфира получают 2,5 *г* **X**, т. пл. 222—224°, [α]*D* —45° (*с* 2,5); диацетат, т. пл. 242—244° (разл.); ДНФГ, т. пл. 297—299° (разл.). Смесь 1 *г* **X**, 1,3 *г* $(CH_3COO)_4Pb$ и 30 *мл* CH_3COOH оставляют при 20° на 24 часа, получают 0,6 *г* **XI**, т. пл. 187—189°, [α]*D* —130° (*с* 4,7). Р-р 4 *г* **X** в 15 *мл* воды прибавляют при 0° к р-ру 5 *г* $NaJO_4$ в 10 *мл* воды, содержащей 60 капель H_2SO_4, оставляют на 1 час при 0° и получают после нагревания при 100° 2 *г* **XI**. Экстракцией водн. р-ра после выделения **XI** выделяют 1,5 *г* **XII**, т. пл. 224—226°, [α]*D* —175° (*с* 4); ацетат, т. пл. 222—223°; ДНФГ, т. пл. 278—280° (разл.). При восстановлении 0,5 *г* **XII** р-ром 0,5 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* эфира получается 0,3 *г* **XIII** с двойной т. пл. 80° (разл.) и 188—190°, [α]*D* —46 (*с* 2,6). Смесь 3,1 *г* **VI**, надбензойной к-ты и $CHCl_3$ оставляют в темноте при 0° на 18 час., полученный продукт восстанавливают $LiAlH_4$ и получают **XIII**, который дает триацетат, т. пл. 197—198°. Часть IV см. J. Chem. Soc., 1939, 1261.

С. Ананченко

28914. Пикротоксин. III. α-Пикротоксининовая и бромпикротоксининовые кислоты. Дилактон апопикротоксининовой кислоты. Конрой (Picrotoxin. III. α-Picrotoxininic and bromopicrotoxininic acids; apopicrotoxininic dilactone. Conroy Harold), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 7, 1726—1733 (англ.)

Предложены структурные ф-лы для α-пикротоксининовой (I) и бромпикротоксининовой к-ты (II). Действием горячей щелочи на бромпикротоксинин (Horrmann P., Ber., 1912, 45, 2090; 1913, 46, 2793) синтезируют **II** в виде 2 модификаций, т. пл. 247° (разл.; из водн. сп.) и т. пл. 245—247° (разл.; образуется при упаривании насыщ. водн. р-ра). **II** не реагирует с

HJO_4 в среде CH_3COOH, содержащей CH_3COONa, но поглощает 3 *экв* HJO_4 за 10 мин. при проведении р-ции в щел. среде. Ацетилирование II (C_5H_5N, $(CH_3CO)_2O$, 20°, 24 часа) приводит к ацетил-β-бромпикротоксининовой к-те (III), выход 77%, т. пл. 250—252° (разл.; из ацетона-петр. эф.). Суспензию III в 25 *мл* $SOCl_2$ и 50 *мл* C_6H_6 кипятят 3 часа. Выделяют хлорангидрид III, выход 87,5%, т. пл. 170—171° (из этилацетата-петр. эф.). 2,09 *г* II добавляют при 0° к водн. р-ру 3 *г* $NaBH_4$ в 40 *мл* воды, выдерживают 20 час. при 25°. После обработки получают дигидро-β-бромпикротоксининовую к-ту (IV), выход 73%, т. пл. 225—250° (разл.; из воды). IV не реагирует с 2,4-динитрофенилгидразином при кипячении 1 час в спирте в присутствии H_2SO_4, не дает р-цию Толленса и не окисляется HJO_4 или $(CH_3COO)_4Pb$. Диацетат IV (C_5H_5N, $(CH_3CO)_2O$, 25°, 3 дня), т. пл. 244—246° (разл.; из воды). Суспензию 1,03 *г* IV и 1 *г* PbO_2 в 7 *мл* лед. CH_3COOH нагревают 45 мин. при 100°. Избыток PbO_2 отделяют центрифугированием, жидкую часть упаривают досуха в токе N_2, добавляют воду, этилацетатом извлекают C_{14}-кетон (V), выход 91%, т. пл. 200—201,2° (из этилацетата); 2,4-динитрофенилгидразон V, т. пл. 287° (разл.; из водн. диоксана и лед. CH_3COOH). Моноацетат V, т. пл. 204,2—205° (из этилацетата-петр. эф., 1 : 1), получен ацетилированием V (C_5H_5N, $(CH_3CO)_2O$, 25°, 24 часа) или гидролизом диацетата IV. V не дает α-бензилиденового производного с C_6H_5CHO. Р-р 10,1 *г* II и 6,2 *г* KOH в 40 *мл* воды нагревают 1 час при 100°, добавляют 10 *мл* CH_3COOH, 5 *г* NH_4Cl и порциями 15 *г* Zn-пыли. Смесь нагревают 10 мин., Zn удаляют и выделяют дилактон апопикротоксининовой к-ты (VI), выход 41%, т. пл. 305° (разл.; из водн. ацетона). VI не окисляется HJO_4, тогда как р-р, полученный щел. гидролизом II (до обработки Zn-пылью), реагирует с 3 *экв* HJO_4. На этом основании авторы предполагают, что промежуточным продуктом при образовании VI является тетраоксидикарбоновая к-та. VI бромируется значительно труднее пикротоксинина и I, что является подтверждением его конфигурации. При бромировании VI (475 *мг*) при 100° в CH_3COOH получают дилактон бромапопикротоксининовой к-ты, выход 24%, т. пл. 228—230° (из ацетона-петр. эф.), и два неидентифицированных бромида. 1 *г* VI гидрируют с PtO_2 до дилактона дигидроапопикротоксининовой к-ты (VII), выход 75%, т. пл. 325° (из водн. CH_3OH); ацетат, т. пл. 330—331° (разл.; из сп.). При гидрировании 10.3 *г* I с PtO_2 в CH_3COOH в присутствии конц. HCl получают 3,5-дигидро-α-пикротоксининовую к-ту. Из маточных р-ров после стояния в течение 4 месяцев выделяют VII. Приведены данные об ИК-спектрах всех синтезированных веществ. Предыдущие сообщения см. J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 491, 3046. Л. Бергельсон

28915. Инфракрасное поглощение смоляных кислот в талловом масле. Брун, Ялава (The infrared absorption of rosin acids in tall oil rosin. Bruun Henrik H., Jalava Pentti), Acta chem. scand., 1957, 11, № 2, 401—402 (англ.)

Исследованы ИК-спектры поглощения двух фракций смоляных к-т (I), полученных из смоляного таллового масла (II) как методом экстрагирования этерифицированных жирных к-т и неомыляемых в-в, так и методом осаждения смоляных к-т циклогексиламином из р-ра II в ацетоне. Обе фракции I были перекристаллизованы из метанола и ацетона. ИК-спектры обеих фракций практически одинаковы; согласно спектру фракции состоят на 55% из абиетиновой и на 45% из дигидроабетиновой к-ты (III). При нагревании II при 300° содержание III в I увеличивается и через 3 часа I нацело превращается в III. Е. Покровский

28916. Строение церина и фриделина, установленное последними исследованиями. Сеоане (Estructura de la cerina y de la friedelina, aclarada por las últimas investigaciones. Seoane E.), Rev. cienc. apl., 1957, 11, № 5, 393—402 (исп.)

Дан обзор последних работ по установлению стереохим. структуры церина и фриделина — тритерпенов, выделенных из пробки. Кратко изложены основы конформационного анализа. Библ. 26 назв. С. Завьялов

28917. Синтез фурановых аналогов стероидов. Бхиде, Тикоткар, Тилак (Synthesis of a furanosteroid. Bhide G. V., Tikotkar N. L., Tilak B. D.), Chemistry and Industry, 1957, № 40, 1319 (англ.)

Кратко описано получение метилового эфира 15-карбэтокси-14,15-дегидро-В-нор-6-оксаэквиленина (I). Метиловый эфир γ-2-окси-4-метоксибензоилмасляной к-ты (т. пл. 58°) взаимодействием с $BrCH_2COOC_2H_5$ и K_2CO_3 в $C_2H_5COCH_3$ с последующим гидролизом продукта р-ции превращен в γ-(2-карбоксиметокси-4-метоксибензоил)-масляную к-ту (II), т. пл. 155°. II при кипячении с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa дает 3-ω-карбоксипропил-6-метоксибензофуран, т. пл. 106°, при взаимодействии которого с $ZnCl_2$ в кипящей смеси $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COOH получен 7-метокси-4-кето-1,2,3,4-тетрагидродибензофуран (III), т. пл. 129°. III через 3-оксиметиленовое производное (т. пл. 184—186°) превращен в 9,10-дигидро-6-метоксидибензофурано-[3 : 4-d]-изоксазол, т. пл. 210—211°, при метилировании которого CH_3J в присутствии *трет*-C_4H_9OK получен 3-циан-7-метокси-3-метил-4-кето-1,2,3,4-тетрагидродибензофуран (IV), т. пл. 121°. IV при конденсации с $(CH_2COOC_2H_5)_2$ в присутствии *трет*-C_4H_9OK дает I, т. пл. 135°. В. Коптюг

28918. $\Delta^{3,5,22}$-Стигмастатриен и дистигмастериловый эфир. Линберг, Кокс (Stigmasta-3,5,22-triene and distigmasteryl ether. Linburg R. G., Cox R. H.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 10, 1237—1238 (англ.)

При действии безводн. $CuSO_4$ на стигмастерин при 200° (20 мин.) образуется смесь, из которой выделены $\Delta^{3,5,22}$-стигмастатриен, т. пл. 111—112°, $[\alpha]D$ —109°, и дистигмастериловый эфир, т. пл. 200—204°, $[\alpha]D$ —54°. С. Ананченко

28919. Стероиды и вальденовское обращение. Часть XXXVII. Эпимерные холестандиолы-2,3. Шоппи, Джонс, Саммерс (Steroids and walden inversion. Part XXXVII. The epimeric cholestane-2 : 3-diols.

Shoppee C. W., Jones D. N., Summers G. H. R.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3100—3107 (англ.)

Синтезированы четыре эпимерных холестандиола-2,3 и доказана их конфигурация. Кипячение (4 часа) *n*-толуолсульфонилгидразона холестанона-3, т. пл. 172—174° (разл.; из эф.), [α]D +30° (*c* 1, хлф.), с NaOH в диэтиленгликоле привело к холестену-2 (I), т. пл. 71—72° (из ацетона-CH_3OH), [α]D +66°, полученному также кипячением (40 мин.) смеси 2-α-бромхолестанолов-3β и 3α в CH_3COOH в присутствии Zn-пыли. Окислением I 30%-ной CH_3CO_3H синтезирован холестандиол-2β, 3α (II), т. пл. 200—202° (из CH_3OH), [α]D +33° (*c* 1,2); диацетат (III), т. пл. 133—135° (из ацетона-CH_3OH), [α]D +56°, (*c* 1,1). II получен также гидролизом 2α,3α-(IV) или 2β, 3β-оксидохолестана (IVa) с помощью 2 н. H_2SO_4. Восстановлением 2,57 *г* 2α-бромхолестанона с $NaBH_4$ в смеси эфира и влажного CH_3OH (25°, 2 часа) получен продукт, который был хроматографирован на Al_2O_3. Смесью эфир-C_6H_6 (1 : 9) вымыто 1,19 *г* 2α-бромхолестанола-3β (V), т. пл. 109—111° (из ацетона), [α]D +13° (*c* 1,2), и 555 *мг* 2α-бромхолестанола-3α (VI), т. пл. 116—118° (из ацетона), [α]D +34° (*c* 1,4). Строение V подтверждено восстановлением (в присутствии KOH) над Pd/C в спирте в холестанол-3β, т. пл. 125° и 140° (из ацетона-CH_3OH), тогда как VI при ацетолизе (11,5 часа) в кипящей CH_3COOH в присутствии CH_3COOK и последующем хроматографировании на Al_2O_3 дал холестанон-3 (вымыт C_6H_6-пентаном), т. пл. 125—127° (из ацетона-CH_3OH). Аналогичный ацетолиз 1,02 *г* V привел к смеси, из которой хроматографированием на Al_2O_3 выделены ацетат V, выход 0,366 *г* (вымыт C_6H_6-пентаном, 1 : 1), т. пл. 101—102° (из ацетона-CH_3OH) [α]D —81° (*c* 1,4), и III, выход 0,222 *г* (вымыт C_6H_6 и эфиром-C_6H_6, 1 : 19). Обработка 0,412 *г* IV *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в эфире привела к 0,59 *г* 2-тозилата II, т. пл. 150—151° (из эф.-гексана), [α]D +23° (*c* 1,1), давшему при восстановлении с $LiAlH_4$ в эфире холестанол-3α, т. пл. 182—184° (из ацетона). Аналогично IVa дал 3-тозилат II, т. пл. 149—150°, [α]D +41° (*c* 1,5), переходящий при восстановлении с $LiAlH_4$ в холестанол-2β, т. пл. 151—153°, [α]D +34° (*c* 1,1). Последний при окислении CrO_3 в 90%-ной CH_3COOH дал холестанон-2, т. пл. 126—128° (из ацетона-CH_3OH), [α]D +48°, (*c* 1). Восстановление 0,279 *г* 2α-ацетоксихолестен-4-она-3 (Seebeck, Reichstein, Helv. chim. acta, 1944, 27, 948) $NaBH_4$ в эфире и влажном CH_3OH привело к 0,17 *г* холестен-4-диола-2α, 3β (VII), т. пл. 174° (из CH_3OH). [α]D +38° (*c* 1,1); диацетат VII, т. пл. 111—112° (из CH_3OH), [α]D —60,5° (*c* 1,6). Гидрированием VII над PtO_2 в CH_3COOH получен холестандиол-2α, 3β (VIII), т. пл. 204—205° (из CH_3OH), [α]D +17° (*c* 1); диацетат VIII, т. пл. 106—107° (из CH_3OH), [α]D —27° (*c* 2). Таким образом описанное ранее (Hattori, Kawasaki, J. Pharm. Soc. Japan, 1937, 57, 160) в-во с т. пл. 118° не может быть VIII. Окислением VIII CrO_3 в 98%-ной CH_3COOH синтезирована 2,3-секохолестандикарбоновая-2,3 к-та т. пл. 196—197° (из эф.-пентана). Гидроксилированием холестена-2 (IX) посредством OsO_4 в эфире приготовлен холестандиол-2α,3α, т. пл. 216—219° (из хлф.-ацетона и возгонка), [α]D +31° (*c* 1,2); диацетат (X), т. пл. 134—135° (из ацетона-CH_3OH), [α]D +29° (*c* 1,5; хлф.). Смесь 0,811 *г* IX, 110 *мл* CH_3COOH, 1,5 *мл* воды, 1,29 *г* $AgOCOCH_3$ и 0,755 *г* J_2 нагревают 3 часа при 45°, ацетилируют, продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-пентан (1 : 19) вымывают диацетат (XI) холестандиола-2β,3β (XII), выход 50%, т. пл. 112° и 119° (из ацетона-CH_3OH), [α]D +38° (*c* 1,2), и X, выход 3%. Гидролиз XII избытком $LiAlH_4$ в эфире привел к X, т. пл. 176—177° (из ацетона), [α]D +38° (*c* 1). Гидроксилированием по тому же методу из холестерина получена смесь, из которой хроматографированием на Al_2O_3 выделены 3,6-диацетат холестантриола-3β,5,6α, выход 5%, т. пл. 181—185° (из эф.-CH_3OH) (вымыт эф.-C_6H_6, 1 : 9), и 3,6-диацетат холестантриола-3β,5,6β, выход 5%, т. пл. 163—165° (из CH_3OH). Приведены данные об ИК-спектре III. [α]D определены в $CHCl_3$. Часть XXXVI см. РЖХим, 1958, 8109.

Г. Сегаль

28920. **Стероиды и вальденовское обращение. Часть XXXVIII. Дезаминирование эпимерных 2-, -4- и -7-аминохолестанов.** Шоппи, Кремлин, Эванс, Саммерс (Steroids and Walden inversion. Part XXXVIII. The deamination of epimeric cholestan-2-, -4-, and -7-ylamines. Shoppee C. W., Cremlyn R. J. W., Evans D. E., Summers G. H. R.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4364—4369 (англ.)

Показано, что дезаминирование как экваториальных 2α-, 4α- и 7β-аминохолестанов (Iа—в), так и их эпимеров — полюсных 2β-, 4β- и 7α-аминохолестанов (Iг—е) — при действии $NaNO_2$ в водн. CH_3COOH протекает с сохранением конфигурации и приводит к образованию холестанолов-2α, -4α и -7β (IIа—в) и соответственно холестанолов -2β, -4β и -7α (IIг—е). Превращение Iг—е в IIг—е сопровождается р-цией отщепления, в результате которой образуются соответственно Δ^2-, Δ^4- и Δ^7-холестены (III, IV и V). Аналогично из 7β-аминохолестанола-3β (Iж), 7β-амино-Δ^5-холестенола-3β (Iз) и 7β-амино-Δ^4-холестена (Iи) получены холестандиол-3β, 7β (IIж), Δ^5-холестендиол-3β, 7β (IIз) и Δ^4-холестенол-7β (IIи); из 7α-амино-Δ^5-холестенола-3β (Iк) образуются Δ^5-холестендиол-3β, 7α (IIк) и $\Delta^{5,7}$-холестадиенол-3β (VI), а из 7α-аминохолестанола-3β (Iл) получены холестандиол-3β, 7α (IIл) и Δ^7-холестенол-3β (VII). 906 *мг* оксима холестанона-2 (VIII) гидрируют в 30 *мл* лед. CH_3COOH в присутствии 281 *мг* PtO_2 и из продукта р-ции хроматографированием на Al_2O_3 выделяют Iг, т. пл. 70—76°, [α]D +28,4° (*c* 1,2); ацетильное производное (АП), т. пл. 117—118° и 148—150° (из CH_3OH), [α]D +27,5° (*c* 1,0); 2β-изопропилиденаминохолестан, т. пл. 115—117°, [α]D +4° (*c* 1,1). Аналогично из оксима холестанона-4 (IX) получают Iд, т. кип. 220°/0,01 *мм*, [α]D +60° (*c* 1,0); АП, т. пл. 190—193° (из ацетона), [α]D +33° (*c* 1,0); а из оксима Δ^5-холестенол-3β-она-7 — смесь Iл и Iж, разделенную кристаллизацией из ацетона-CH_3OH: Iл, выход 28%, т. пл. 158—162°, [α]D —18° (Barnett и др., J. Chem. Soc., 1946, 528, опубликовали неверные константы); N-моно-АП, т. пл. 270—272° (из CH_3OH), [α]D —9° (*c* 1,3); Iж, выход 20%, т. пл. 184—186°, [α]D +102° (*c* 0,85); N-моно-АП, т. пл. 255—259° (из ацетона-CH_3OH), [α]D +63° (*c* 0,6); дибензоильное производное, т. пл. 183—184° (из ацетона), [α]D +31° (*c* 0,6). Iл и Iж получены также гидрированием соответственно Iк и Iз. VIII при восстановлении действием Na в кипящем *изо*-C_3H_7OH дает Iа, очищ. хроматографией на Al_2O_3, т. пл. 111—113° (из пентана), [α]D +20° (*c* 0,97); АП, т. пл. 215—216° (из этилацетата), [α]D —14° (*c* 1,0). Аналогично (но в *н*-C_4H_9OH) из IX получают Iб, т. пл. 96—98° (из этилацетата), [α]D +10,5° (*c* 0,95); АП, т. пл. 228—230° (из этилацетата), [α]D +36° (*c* 0,9), а из оксима холестанона-7 (X) получают Iв, [α]D +40° (*c* 3,3); АП, т. пл. 148—150° (из эф.-ацетона), [α]D +61° (*c* 1,27); бензоильное производное (БП), т. пл. 174—177°, (из ацетона), [α]D +81° (*c* 0,6). X (3,3 *г* при гидрировании в спирте в присутствии 200 *мг* PtO_2 (~ 20°) дает Iе, выход 204 *мг*, т. пл. ~15°, [α]D —20° (*c* 1,33); хлоргидрат, т. пл. 268—276°; АП, т. пл. 216—218° (из эф.), [α]D +40° (*c* 0,42), а при восстановлении $LiAlH_4$ дает смесь Iв и Iе (~2 : 1). Iи получают восстановлением 6 *г* оксима $\Delta^{3,5}$-холестадиенона-7 Na в кипящем спирте, выход 2,5 *г*, [α]D +85° (*c* 2,8); АП, т. пл. 150—152° и 197—198°, [α]D +58° (*c* 1,43); БП, т. пл. 190—192°, [α]D +80° (*c* 1,12). Дез-

аминирование осуществляют прибавлением к р-ру амина в CH_3COOH р-ра $NaNO_2$ в воде с последующей выдержкой смеси 12 час. при 20°; продукт р-ции гидролизуют 5%-ным р-ром KOH или ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ при 100°. Ниже перечисляются амин, продукты р-ции, их выходы в %, т. пл. в °С, $[\alpha]D$ и дополнительные данные: **Ia, IIa**, 96, 178—180° (из ацетона), + 25,7° (*c* 0,88); ацетат **IIa**, т. пл. 60—62°, $[\alpha]D$ +14° (*c* 1,4); **Iб, IIб**, 82, 189—190 (из CH_3OH), —; **Iв**, IIв, 95, 112—113 (из CH_3OH), —; **Iг, IIг**, 21, 155° (из ацетона-пентана), +33° (*c* 1,0), и **III** (смесь с Δ^1-изомером), 74,5, 68—71, +47° (*c* 0,98); **Iд, IV**, 92, 79—80° (из ацетона), +73° (*c* 1,2); **Ie, IIe**, 36,5, 94—96° (из CH_3OH), —, и **V**, 61, 75—78° (из ацетона) +10° (*c* 1,4); Iж, IIж, 75, 84—86 (из CH_3OH), +54° (*c* 0,8); **Iз**, диацетат IIз, 84, 107—109° (из эф. CH_3OH), +53° (*c* 1,01); Iи, ацетат **IIи**, 86,5 95—98° (из ацетона), +72° (*c* 1,1); Iк, диацетат **IIк**, 22, 123 (из ацетона), —, и ацетат **VI**, 70, 127—129 (из ацетона), —83° (*c* 2,2); **Iл**, диацетат IIл, 23, 136—138 (из CH_3OH), —, и ацетат **VII**, 59, 116—118 (из ацетона), +0° (*c* 1,2). Все $[\alpha]D$ измерены в $CHCl_3$.

В. Коптюг

28921. **Исследования в области синтеза терпенов. Часть II. Получение промежуточного продукта для синтеза дитерпенов. Коккер, Холсалл** (Studies in the synthesis of terpenes. Part II. The preparation of an intermediate for the synthesis of diterpenes. Cocker J. D., Halsall T. G.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3441—3445 (англ.)

Получен 5,5,9-триметил-*транс*-декалон-1 (**I**), промежуточное соединение для синтеза дитерпенов группы маноола — агатовой к-ты. 9-метил-$\Delta^{5(10)}$-окталиндион-1,6 (**II**) при восстановлении $NaBH_4$ переходит в 5-окси-10-метил-$\Delta^{1(9)}$-окталон-2 (**III**), тетрагидропираниловый эфир (**IV**) которого при метилировании посредством CH_3J и *трет*-C_4H_9OK дает 5-окси-1,1,10-триметил-Δ^8-окталон-2 (**V**). Восстановлением **V** по Кижнеру получают 1-окси-5,5,9-триметил-$\Delta^{4(10)}$-окталин (**VI**), а гидрированием последнего 1-окси-5,5,9-триметил-*транс*-декалин (**VII**), окисление которого посредством CrO_3 приводит к **I**. 10 *г* 2-метилциклогександиона-1,3, 11 *мл* метилвинилкетона и 1,5 *мл* $(C_2H_5)_3N$ выдерживают 7 час. при 12°, продукт р-ции (5,4 *г*) циклизуют кипячением (20 час., в атмосфере N_2) с 3,5 *г* *трет*-бутилата Al в 30 *мл* C_6H_6. Полученное масло хроматографируют (в C_6H_6) на Al_2O_3. Эфиром вымывают **II**, выход 0,2 *г*, т. пл. 49—50° (из петр. эф.), а метанолом — 10-окси-9-метилдекалиндион-1,6 (**VIII**), выход 0,3 *г*, т. пл. 184—185° (из этилацетата). 50 *г* **II** восстанавливают $NaBH_4$ (8,5 *г*) в спирте (20°, 12 мин.), продукт р-ции растворяют в эфире (75 *мл*), добавляют 5 *мл* воды и выдерживают 12 час. при т-ре —5°. Выпадает моногидрат **III**, выход 35 *г*, т. пл. 47—56° (в зависимости от скорости нагрева); 2,4-динитрофенилгидразон **III**, т. пл. 176—178° (из сп.); семикарбазон **III**, т. пл. 228—229° (из сп.). В безводн. состоянии **III** не кристаллизуется. К смеси 1 *г* **III**, 7 *мл* дигидропирана и 2 *мл* эфира добавляют 2 капли HCl (к-ты), выдерживают 2 дня при 20°, продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Смесь петр. эфира-C_6H_6 (4 : 1) вымывают масло (0,76 *г*), не содержащее CO-группы (судя по ИК-спектру). Смесь петр. эфира-C_6H_6 (1 : 1) вымывают **IV**, выход 0,7 *г*, т. пл. 68—70° (из петр. эф.). К р-ру 1,98 *г* **IV** в 60 *мл* C_6H_6 добавляют 50 *мл* 1 *M* р-ра *трет*-C_4H_9OK в *трет*-C_4H_9OH и затем 15 *г* CH_3J. Смесь выдерживают 17 час. при 20°, продукт растворяют в CH_3OH, добавляют 3 капли HCl, выдерживают 30 мин. при 40°. Хроматографированием продукта р-ции на Al_2O_3 (вымывают смесью C_6H_6-эфира, 5 : 1) выделяют **V**, выход 0,7 *г*, т. пл. 92—94° (из петр. эф.). Смесь 9 *г* **V**, 480 *мл* диэтиленгликоля, 40 *мл* $NH_2NH \cdot H_2O$ нагревают 1 час при 90—100°, добавляют 9 *г* KOH и нагревают 6 час. при 215° (с отгонкой воды). При разбавлении реакционной смеси водой выпадает **VI**, выход 7,5 *г*, т. пл. 122—125° (из водн. CH_3OH, или возгонка при 100°/10 *мм*). 86 *мг* **VI** гидрируют с PtO_2 в CH_3COOH (15 мин.) до **VII**, т. пл. 75—77° (из петр. эф.). 50 *мл* **VII** в 5 *мл* ацетона окисляют CrO_3 по ранее описанному методу (РЖХим, 1956, 16186) до **I**, т. пл. 41—43° (из водн. CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 168,5—170° (из сп.). В аналогичных условиях 0,105 *г* **VI** дают 5,5,9-триметил-Δ^4 -окталон-1 в виде масла; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 118—122° (из сп). Приведены данные об УФ-спектрах **II—IV**, **VI** и об ИК-спектрах **III—VIII**. Часть I см. РЖХим, 1957, 8176.

Л. Бергельсон

28922. **21-метоксипрогестерон. Улучшенный синтез. Зорбак, Таморрия** (21-methoxyprogesterone. Improved synthesis. Zorbach W. Werner, Tamorria C. Richard), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 9, 1127 (англ.)

Предложен новый короткий путь синтеза 21-метоксипрогестерона (**I**), исходя из 3β-окси-Δ^4-этиохоленовой к-ты. Последняя известным методом (Miescher K., Wettstein A., Helv. chim. acta, 1939, 22, 1262) превращена в 21-диазопрогестерон, 34 *мг* которого обрабатывают 2 *мл* безводн. CH_3OH при 55° в присутствии 0,1 *мл* эфирата BF_3. Получают 34 *мг* **I**, т. пл. 159—164° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +189 ± 4° (*c* 1,25; хлф.); *бис*-2,4-динитрофенилгидразон **I**, т. пл. 251—253,3° (из хлф.-сп.). Приведены данные об УФ-спектре **I**.

Г. Сегаль

28923. **5-α-прегнантриол-3β,20β,21. Тейлор** (5α-pregnane-3β : 20β : 21-triol. Taylor W.), Chemistry and Industry, 1957, № 36, 1214—1215 (англ.)

Показано, что выделенные ранее образцы 5-α-прегнантриола-3β, 20β, 21 (**I**) (Steiger M., Reichstein T., Helv. chim. acta, 1938, **21**, 161; Schneider J. J., J. biol. Chem., 1952, **199**, 235) являются в действительности смесями. Гидрированием 21-ацетоксипрегнен-5-он-20-ола-3β над PtO_2 в CH_3COOH с последующим ацетилированием удалось приготовить чистый образец триацетата **I**, т. пл. 168—170° (из CH_3OH), $[\alpha]^{26}D$ +26° (ацетон), строение которого подтверждено изучением ИК-спектра и мол. вращения. Гидролиз триацетата **I** в метанольном р-ре HCl привел к **I**, т. пл. 206—208°.

Г. Сегаль

28924. **Идентификация и синтез ацетата $\Delta^{4,17}$-прегнадиенол-20-аль-21-диона-3,11. Бейлер, Гофман** (Identification and synthesis of 4,17-pregnadien-20-ol-21-al-3,11-dione acetate. Beyler R. E., Hoffman Frances), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 19, 5297—5300 (англ.)

Описан синтез ацетата $\Delta^{4,17}$-прегнадиенол-20-аль-21-диона-3,11 (**I**) и 20-ацетата $\Delta^{4,17}$-прегнадиендиол-11β, 20-аль-21-она-3 (**II**) и изучены их р-ции. При омылении **I** как щелочами, так и к-тами в CH_3OH образуется 21,21-диметокси-Δ^4-прегнентрион-3,11,20 (**III**). При действии на **I** $(CH_3CO)_2O$ в присутствии H_2SO_4 получается триацетат $\Delta^{4,17}$-прегнадиентриол-20,21,21-диона-3,11 (**IV**). С целью синтеза **I** дегидрокортикостерон (**V**) был превращен в гидрат Δ^4-прегненаль-21-триона-3,11,20 (**VI**), из которого енолизацией боковой цепи с последующим ацетилированием получен **I**. В пробе на удержание гликогена в печени **I** обладает 60% активности гидрокортизона. **I** обладает хорошей активностью в пробе на местную гранулому и в пробе на удержание Na, но не активно в пробе на системную гранулому. **II** обладает меньшей активностью, чем **I**. Различные образцы **I** имеют т. пл. от 205—220° до 245—249°, $[\alpha]D$ +163° (*c* 1; хлф.). Смесь 500 *мг* **I**, 35 *мл* CH_3OH и 1,25 *мл* конц. HCl оставляют на 12 час. при 20° и получают 408 *мг* **III**, т. пл. 150—161°. Смесь 100 *мг* **I**, 5 *мл* CH_3OH, 100 *мг* $NaHCO_3$ и 0, 1 *мл* воды оставляют при 20° на 2 дня и получают 77 *мг* **III**; при гидролизе **I**

водно-метанольным р-ром NaOH получают 40% **III.** Смесь 1,2 *г* **V**, 2 *мл* C_5H_5N и 795 *мг* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ слегка нагревают и оставляют при 20° на 4 часа; получают 930 *мг* тозилата 21-пиридиний-Δ^4-прегнентриона-3,11,20, т. пл. 253—256°. Смесь 70 *мг* последнего, 28 *мг* *n*-нитрозодиметиланилина, 5 *мл* CH_3OH, 1,8 *мл* воды и 17 *мг* $KHCO_3$ оставляют на 2 часа; получают 48 *мг* соответствующего нитрона, т. пл. 110—117°, который суспендируют в 5 *мл* эфира, перемешивают с 5 *мг* 2,5 *н* HCl и после обычной обработки получают **VI**, т. пл. 95—105°. К р-ру 500 *мг* **V** в 10 *мл* CH_3OH прибавляют р-р 750 *мг* $(CH_3COO)_2Cu$ в 10 *мл* 80%-ного CH_3OH, содержащего 2 капли CH_3COOH, нагревают 30 мин. при 60° и получают 496 *мг* **VI**, т. пл. 121—124°. 300 *мг* **VI** в смеси 1 *мл* C_5H_5N и 1 *мл* CH_3COOH нагревают при 60° 2 часа и получают 282 *мг* в-ва, которое ацетилируют (15 час., 20°, $(CH_3CO)_2O$, C_5H_5N), и получают 57 *мг* **I**, т. пл. 226—232°. К охлажд. до 0° р-ру 100 *мг* **I** в 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют 1 каплю H_2SO_4, оставляют при 0° на 45 сек. и после обычной обработки выделяют 23 *мг* **IV**, т. пл. 150—152°. К р-ру 100 *мг* кортикостерона в 4 *мл* CH_3OH прибавляют 5 *мл* 80%-ного CH_3OH, содержащего 150 *мг* $(CH_3COO)_2Cu$ и 1 каплю CH_3COOH, смесь нагревают 5 мин. при 100° и получают 38 *мг* гидрата Δ^4-прегненол-11-аль-21-диона-3,20, т. пл. 137—141°. Смесь 333 *мг* последнего, 2 *мл* C_5H_5N, 2 *мл* CH_3COOH и 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 3 часа при 60° и после хроматографирования получают 97 *мг* **II**, т. пл. 213—217°. Приведены данные УФ- и ИК-спектров полученных веществ.

С. Ананченко

28925. **Некоторые продукты превращения ацетата кортизона. Оливето, Джеролд, Хершберг** (Some transformation products of cortisone acetate. Oliveto Eugene P., Gerold Corinne, Hershberg E. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 13, 3596—3598 (англ.)

При присоединении HOBr к ацетату кортизона (I) с последующей обработкой CH_3COOK образуются 4β,5β- (II) и 4α,5α- (III) окиси-I. Конфигурация II и III приписана по аналогии с литературными данными и с значениями [α]*D* окисей, приготовленных из Δ^4-холестенона-3 (IV). Промежуточные бромгидрины (V) в чистом виде не выделены. При обработке V, а также II или III смесью HBr-CH_3COOH получен ацетат 4-бромкортизона (VI). Дебромирование VI Zn и CH_3COOH дает I. Присоединение HOCl к I приводит к получению главным образом ацетата 4-хлоркортизона (VII), образующегося и при обработке II HCl в CH_3COOH. Обработка II или III HJ в CH_3COOH дает I. При восстановлении II Zn-пылью также получен I. При расщеплении II водн. $HClO_4$ образуется 21-ацетат прегнантетраол-4α,5β,17α,21-триона-3,11,20 (VIII). III с CF_3COOH не реагирует. При длительной обработке II $HClO_4$, кроме VIII, получено в-во (IX), $C_{23}H_{30}O_7$, строение которого дано лишь предположительно. К суспензии 20 *г* I в 1 *л* тетрагидрофурана и 100 *мл* воды прибавляют при охлаждении льдом 100 *мл* 1 н. водн. р-ра $HClO_4$ и 13,8 *г* N-бромацетамида, через час, когда смесь станет гомог., перемешивают 72 часа при 25° в темноте, разбавляют водой, содержащей немного Na_2SO_3 и экстрагируют CH_2Cl_2. Из экстракта отгоняют р-рители в вакууме, остаток растворяют в 1 *л* ацетона, добавляют 40 *г* CH_3COOK и кипятят 5 час. После обычной обработки, ацетилирования продукта р-ции смесью 100 *мл* пиридина и 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (1 час) и хроматографирования на флоризиле получают смесь **II** и **III** (вымывание CH_2Cl_2-C_6H_6, 1 : 1). Кристаллизация из ацетона-гексана дает **III**, выход 2,32 *г*, т. пл. 248—255° (из ацетона), [α]*D* +34,9° (хлф.); из маточных р-ров выделяют **II**, выход 4,4 *г*, т. пл. 224—227° (из ацетона-гексана), [α]*D* +142,2° (хлф.). Вместо $HClO_4$ могут быть использованы CF_3COOH или амберлит IR 120. Смолообразные **V**, образующиеся на 1 *г* **I** при присоединении HOBr, растворяют в эфире, добавляют пентан и получают **V**, выход 1,02 *г*, т. пл. 145—148° (разл.; из эф.). Смесь 0,45 *г* амберлита, 1 *г* **IV**, 50 *мл* $CHCl_3$ и 30 *мл* 30%-ной H_2O_2 кипятят 3 часа, фильтруют, промывают ацетоном и CH_2Cl_2, остаток из фильтрата после его обработки и упаривания хроматографируют на флоризиле и при вымывании гексаном получают 4α,5α-окись **II**, выход 35 *мг*, т. пл. 120—121° (из CH_3OH), [α]*D* —42,5° (хлф.). Неочищ. **V** из 1 *г* **I** растворяют в 10 *мл* CH_3COOH, нагревают 30 мин. при 100°, разбавляют водой и экстрагируют CH_2Cl_2. После хроматографирования на флоризиле и вымывания C_6H_6-CH_2Cl_2 (1 : 1) выделяют **VI**, выход 0,22 *г*, т. пл. 178—181° (разл.; из ацетона-гексана), [α]*D* 196,2° (диоксан). Неочищ. **V**, полученные при присоединении HOBr к 2,5 *г* **I**, растворяют в 25 *мл* CH_3COOH, прибавляют 5 *мл* насыщ. р-ра HBr-CH_3COOH, через 1 час при 25° разбавляют водой, экстрагируют, хроматографируют и получают **VI**, выход 0,46 *г*, т. пл. 183—185°. При аналогичной обработке 0,3 *г* **III** получают **VI**, выход 0,23 *г*, т. пл. 189—191° (разл.; из ацетона-гексана). К р-ру 0,2 *г* **II** в 5 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 1 *мл* насыщ. р-ра HCl-CH_3COOH лед., через 1 час выливают в воду, образующийся гель кристаллизуют из ацетона-гексана и получают **VII**, выход 0,13 *г*, т. пл. 227—231° (разл.), [α]*D* +223,8° (хлф.). При обработке 1 *г* **I** N-хлорсукцинимидом с последующей обработкой продукта CH_3COOK и хроматографировании также образуется **VII**, выход 0,3 *г*. Смесь 0,15 *г* **II**, 15 *мл* лед. CH_3COOH и 150 *мг* Zn-пыли кипятят 30 мин., затем через каждые 10 мин. добавляют 5 раз по 80 *мг* Zn-пыли, охлаждают и после обычной обработки получают **I**, выход 0,07 *г*, т. пл. 196—202° (из ацетона-гексана). К р-ру 20 *г* **III** в 5 *мл* лед. CH_3COOH при 15° приливают смесь 0,5 *мл* 48%-ной HJ и 2,3 *мл* $(CH_3CO)_2O$, р-р выдерживают 1,5 часа при 25°, выливают в водн. р-р Na_2SO_3, фильтруют и получают **I**, выход 0,14 *г*, т. пл. 235—240° (из ацетона-гексана). К кипящему р-ру 0,2 *г* **VI** в 20 *мл* спирта и 5 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 8 порций Zn-пыли, по 200 *мг*, через 15 мин. каждую, фильтруют, промывают осадок CH_2Cl_2 и после обычной обработки, упаривания и перекристаллизации остатка выделяют **I**, выход 0,12 *г*. К смеси 0,5 *г* **II**, 25 *мл* ацетона и 5 *мл* воды добавляют 5 капель CF_3COOH, выдерживают 18 час. при 25°, разбавляют водой, экстрагируют CH_2Cl_2 и получают **VIII**, выход 0,34 *г*, т. пл. 230—235° (из ацетона-гексана), [α]*D* +203° (хлф.). Аналогичный результат получен с $HClO_4$ при длительной обработке (72 часа), кроме **VIII**, из 0,5 *г* **II** выделено 35 *мг* **IX**, т. пл. 265—270° (из ацетона).

М. Бурмистрова

28926. **Стероиды. LXXXV. Синтез 4-метил- и 4,4-диметилзамещенных аналогов гормонов. Рингольд, Розенкранц** (Steroids. LXXXV. Synthesis of 4-methyl and 4,4-dimethyl hormone analogs. Ringold H. J., Rosenkranz G.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 6, 602—605 (англ.)

Алкилированием тестостерона (I) и 17α-метилтестостерона (II) получены 4,4-диметил- и 4,4,17-триметил-Δ^5-андростенон-3-олы-17β (III и IV), давшие при гидрировании соответственно 4,4-диметил- и 4,4,17-триметиландростанон-3-олы-17β (V и VI), а при восстановлении $NaBH_4$ — 4,4-диметил- и 4,4,17-триметил-Δ^5-андростендиолы-3β,17β (VII и VIII). V и VI восстановлены в 4,4-диметил- и 4,4,17-триметиландростандиолы-3β,17β (IX и X). Приведены доводы в пользу *транс*-

сочленения колец *A* и *B* в **V, VI, IX** и **X.** Осуществлен синтез 4-метилтестостерона (**XI**), исходя из кетокислоты (**XII**), полученной с выходом 76% озонированием I (РЖХим, 1955, 18844). **XI** обладает 40% андрогенной и 120% миотрофич. активности **I.** К р-ру 20 *г* **I** в *трет*-C_4H_9OH (400 *мл*), содержащем *трет*-C_4H_9OK (из 8 *г* K), прибавляют за 10 мин. в токе N_2 26 *мл* CH_3J, смесь выдерживают 4 часа и обычным образом выделяют **III**, выход 68%, т. пл. 198—201° (из ацетона), [α]*D* —10° (сп.); ацетат, т. пл. 154—156° (из CH_3OH), [α]*D* —29° (сп.). В этих же условиях из **II** получают **IV**, выход 78%, т. пл. 194—196°, [α]*D* —32° (сп.). **III** (1 *г*) при гидрировании при 25° в 30 *мл* CH_3OH в присутствии 500 *мг* 10%-ного Pd/C дает **V**, выход 0,82 *г*, т. пл. 145—147° (из ацетона-гексана), [α]*D* —12° (сп.). Аналогично из **IV** (1 *г*) получают **VI**, выход 600 *мг*, т. пл. 183—185° (из ацетона), [α]*D* —35° (сп.). К р-ру 2 *г* **III** в 40 *мл* тетрагидрофурана прибавляют р-р 1 *г* $NaBH_4$ в 2,5 *мл* воды; смесь кипятят 1 час и выделяют **VII**, выход 1,8 *г*, т. пл. 216—218° (из ацетона), [α]*D* —82° (сп.). Точно так же из **IV** получают **VIII**, выход 90%, т. пл. 216—220° (из ацетона), [α]*D* —100° (сп.); из **V** образуется **IX**, выход 88%, т. пл. 245—247°, [α]*D* —16° (сп.); а из **VI** получают **X**, выход 87%, т. пл. 230—234°, [α]*D* —28° (сп.). **IX** получают также при гидрировании **VII** (300 *мг*) аналогично **III**, выход 210 *мг*. Проведено сопоставление данных по мол. вращению для **III—X** и соответствующих неметилированных соединений. 5 *г* **XII** кипятят 21 час с 5 *г* CH_3COONa в 125 *мл* $(CH_3CO)_2O$, упаривают в вакууме и из остатка извлечением этилацетатом выделяют лактон енольной формы **XII** (**XIII**), выход 85%, т. пл. 125—130° (из гексана). К размешиваемому р-ру 3 *г* **XIII** в 40 *мл* абс. эфира и 10 *мл* безводн. тетрагидрофурана прибавляют при 0° по каплям 4 *мл* 3 н. эфирного р-ра C_2H_5MgBr, смесь размешивают в атмосфере N_2 1,5 часа при 0° и 16 час. при 25° и разлагают; выделенный извлечением эфиром продукт р-ции кипятят 3 часа в токе N_2 с 9 *г* NaOH в 45 *мл* воды и 260 *мл* CH_3OH; полученный р-р нейтрализуют CH_3COOH, упаривают и разбавлением водой выделяют **XI.** Очищают хроматографированием на 150 *г* Al_2O_3 (вымывание смесью C_6H_6 и эфира, 8 : 2), выход 27%, т. пл. 169—171° (из ацетона-гексана), [α]*D* +121° (хлф.). Сообщение LXXXIV см. РЖХим, 1958, 25283.

В. Коптюг

28927. Стероиды. LXXXVI. Синтез монофункциональных 11-кетонов. З о н д х е й м е р, Б а т р е с, Р о з е н к р а н ц (Steroids. LXXXVI. Synthesis of monofunctional 11-ketones. S o n d h e i m e r F r a n z, B a t r e s E., R o s e n k r a n z G.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 9, 1090—1092 (англ.)

Описан синтез андростанона-11 (**I**), тестанона-11 (**II**), аллопрегнанона-11 (**III**) и прегнанона-11 (**IV**). К суспензии 19 *г* 21-ацетата аллопрегнандиол-17α,21-триона-3,11,20 (**V** — диол) в 1 *г* CH_3OH, в атмосфере N_2 добавляют р-р 2,2 *г* KOH в 20 *мл* воды, перемешивают 90 мин. при ~ 20° (полное растворение происходит за ~ 30 мин.) и добавляют 3 *мл* лед. CH_3COOH. Р-р упаривают в вакууме до 100 *мл*, приливают постепенно 400 *мл* воды, охлаждают льдом и получают **V**, выход 86%, т. пл. 208—210°, [α]*D* +75°. К р-ру 10 *г* **V** в смеси 340 *мл* лед. CH_3COOH и 340 *мл* воды прибавляют 135 *г* висмутата Na, перемешивают 30 мин. при ~ 20°, приливают 1350 *мл* воды, охлаждают до 0°, частично нейтрализуют 1,4 *л* 3 н. KOH, экстрагируют C_6H_6 и выделяют андростантрион-3,11,17 (**VI**), выход 75%, т. пл. 178—180°, [α]*D* +158°. Смесь 6 *г* **VI**, 11 *мл* гидразингидрата, 7 *г* KOH, 7 *мл* воды и 70 *мл* диэтиленгликоля кипятят 45 мин., нагревают, пока т-ра р-ции достигнет 200°, кипятят с обратным холодильником еще 2 часа, охлаждают, разбавляют водой, экстрагируют эфиром и после хроматографирования выделяют **I**, выход 30%, т. пл. 49—50°, [α]*D* +65°. 10 *г* 21-ацетата прегнандиол-17α, 21-триона-3,11,20 (**VII** — диол) в 400 *мл* CH_3OH омыляют р-ром 1 *г* KOH в 5 *мл* воды, как описано выше, добавляют 1,5 *мл* лед. CH_3COOH, упаривают до 200 *мл*, приливают 800 *мл* воды и при охлаждении льдом выделяют **VII**, выход 88%, т. пл. 231—232°. 7,5 *г* **VII** окисляют висмутатом Na, как описано выше, продукт р-ции хроматографируют и выделяют тестантрион-3,11,17 (**VIII**), выход 71%, т. пл. 130—132° (из эф.), [α]*D* +144°. 4 *г* **VIII** восстанавливают по Кижнеру аналогично **VI** и после хроматографирования получают **II**, выход 66%, т. пл. 121—122° (из эф.), [α]*D* +55°. Таким же образом из 4,5 *г* аллопрегнантриона-3,11,20 получают **III**, выход 59%, т. пл. 108—109,5° (из эф.-CH_3OH), [α]*D* +60°, а из 5 *г* прегнантриона-3, 11,20 получают **IV**, выход 42%, т. пл. 111—113° (из эф.-CH_3OH), [α]*D* +54°.

М. Бурмистрова

28928. Стероиды. LXXXVII. Получение некоторых эфиров эстрона. К и н к л, Р и н г о л д, Р о з е н к р а н ц (Steroids. LXXXVII. Preparation of some estrone — ethers. K i n c l F. A., R i n g o l d H. J., R o s e n k r a n z G.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 9, 1127—1128 (англ.)

Описано получение следующих простых эфиров эстрона: β-оксиэтилового (**I**), β-ацетоксиэтилового (**II**), β-карбоксиметилового (**III**), β-карбометоксиметилового (**IV**), β-карбоэтоксиметилового (**V**) и 3-β-оксиэтилового эфира эстрадиола (**VI**). Эстрогенная активность **III** составляет 0,002 активности эстрона. К р-ру C_2H_5ONa (из 0,12 *г* Na) прибавляют 1,35 *г* эстрона, удаляют спирт в вакууме, высушенную соль суспендируют в 30 *мл* сухого толуола, прибавляют 900 *мг* NaJ и к кипящей смеси приливают по каплям за 2 часа 0,75 *мл* 2-бромэтилацетата. Смесь кипятят еще 18 час. и после обычной обработки и хроматографирования получают **II**, выход 170 *мг* (неочищ.), т. пл. 135—136° (из ацетона-эф.), [α]*D* +126° (CH_3OH). Р-р 80 *мг* **II** в 20 *мл* CH_3OH омыляют р-ром 160 *мг* $KHCO_3$ в 15 *мл* воды, выдерживают 22 часа при ~ 20° и выделяют **I**, т. пл. 117—118° (из гексана-эф.), [α]*D* +131°. К суспензии Na-соли эстрона (из 10 *г* эстрона) в 75 *мл* этиленгликоля при 140° приливают за 2 часа 6,6 *мл* $BrCH_2CH_2OH$, нагревают еще 2 часа, охлаждают, разбавляют 300 *мл* воды, подкисляют разб. HCl, экстрагируют этилацетатом и после обработки и хроматографирования получают **I**, выход 2,9 *г*, т. пл. 112—114° (из ацетона-эф.). 1 *г* эстрона суспендируют в 3,5 *мл* 33%-ного NaOH, растворяют, добавляя 1 *мл* CH_3OH, приливают 2,5 *мл* 50%-ной $CH_2ClCOOH$, нагревают при 100° 0,5 часа и затем еще 2 часа, прибавляя через каждые 20 мин. поочередно 1 *мл* $CH_2ClCOOH$ и 1,5 *мл* р-ра NaOH. По охлаждении подкисляют, кислый продукт, выход 76%, очищают экстрагированием из органич. р-ра при помощи водн. р-ра $NaHCO_3$ и получают **III**, т. пл. 213—214° (из сп.), [α]*D* +132°. Этерификация **III** абс. CH_3OH в присутствии сухого HCl дает **IV**, выход ~ 100%, т. пл. 128—129° (из CH_3OH), [α]*D* +117°. Аналогично образуется **V**, т. пл. 100—102° (из эф.), [α]*D* +126°. 1 *г* **V** восстанавливают $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране, применяя аппарат Сокслета, кипятят 1 час, получают **VI**, выход 520 *мг*, т. пл. 155—156° (из эф.-ацетона), [α]*D* +74°, +65° (CH_3OH).

М. Бурмистрова

28929. Стероиды. LXXXVIII. Новый синтез ацетата дезоксикортикостерона и ацетата 16-дегидродезокси-

кортикостерона. Ромо, Розенкранц, Зондхеймер (Steroids. LXXXVIII. A new synthesis of desoxycorticosterone acetate and of 16-dehydro-desoxycorticosterone acetate. Romo J., Rosenkranz G., Sondheimer Franz), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 18, 5034—5036 (англ.)

Описан новый синтез ацетата дезоксикортикостерона (I) и ацетата 16-дегидродезоксикортикостерона (**II**) из ацетата $\Delta^{5,16}$-прегнадиенол-3β-она-20 (**III** — 3β-ол), получающегося в свою очередь с высоким выходом при деградации диосгенина. При нагревании (1 час) 20 *г* **III** и 250 *мл* 85%-ной HCOOH образуется 15,3 *г* формиата **III** (**IIIa**), т. пл. 175—177°, [α]*D* —40°. Смесь 20 *г* **IIIa**, 8 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$ и 400 *мл* изопропенилацетата медленно перегоняют (10 час.) через насадку Вигрэ и получают 3-формиат, 20-ацетат $\Delta^{5,16,20}$-прегнатриендиола-3β, 20 (**IV**), выход 33%, т. пл. 140—142°, [α]*D* —62°. При нагревании (80°, 1 час.) смеси 10 *г* **IV**, 7 *г* N-йодсукцинимида и 35 *мл* диоксана образуется 3β-формиат 21-йод-$\Delta^{5,16}$-прегнадиенол-3β-он-20 (**V**), выход 84%, т. пл. 140—142° (разл.), [α]*D* —53°. При кипячении (10 час.) смеси 20 *г* $KHCO_3$, 14 *мл* CH_3COOH, 10 *г* **V** и 300 *мл* ацетона получается 3-формиат, 21-ацетат $\Delta^{5,16}$-прегнадиендиол-3β,21-она-20 (**VI**), выход 88%, т. пл. 163—165°, [α]*D* —35°, при окислении которого по Оппенауэру образуется **II**, выход 51%, т. пл. 152—154°, [α]*D* +146°. С другой стороны можно первоначально в **VI** омылить формильную группу (вода, конц. HCl, диоксан, 14 час., 20°) и полученный 21-ацетат $\Delta^{5,16}$-прегнадиендиол-3β,21-он-20, т. пл. 174—176°, [α]*D* —47°, окислить по Оппенауеру до **II**, выход 54%. Р-р 1,5 *г* **VI** в 70 *мл* этилацетата гидрируют с 200 *мг* 10%-ного Pd/C, получают 3-формиат 21 ацетат Δ^5-прегнендиол-3β,21-она-20 (**VII** — диол), выход 82%, т. пл. 172—173°, [α]*D* +32°, строение которого доказано частичным омылением в 21-ацетат **VIII**, т. пл. 183—185° при хроматографировании на щел. Al_2O_3. При окислении 3-формиата 21-ацетата **VII** по Оппенауеру образуется **I**, выход 51%, т. пл. 155—157°. Приведены УФ- и ИК-спектры полученных соединений. С. Ананченко

28930. Стероиды. LXXXIX. Производные 19-нордигидротестостерона. Новый большой класс *анти*-эстрогенных соединений. Бауэрс, Ринголд, Дорфман (Steroids. LXXXIX. 19-nordihydrotestosterone derivatives. A potent class of *anti*-estrogenic compounds. Bowers A., Ringold H. J., Dorfman R. I.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4556—4557 (англ.)

Кратко сообщается о синтезе ряда биологически активных производных 19-нордигидротестостерона. Восстановлением 17α-алкил-19-нортестостеронов Li и жидким NH_3 в смеси эфира и диоксана получены с хорошими выходами соответствующие 17α-алкил-19-норандростанол-17β-оны-3 (I); здесь и ниже перечисляются алкил, т. пл. в °С и $[\alpha]^{20}D$ (хлф.): H, 130—132, +60°; CH_3, 145—146, +35°; C_2H_5, 212—213, +33°; $CH_2{=}CH$, 192—193, +47°; $CH{\equiv}C$, 222—223, +6°. I действием $NaBH_4$ в водн. диоксане превращены в соответствующие 17α-алкил-19-норандростандиолы-3β,17β: H, 168—170 (с 2 молекулами ацетона), +37°; CH_3,174—176 (с 2 молекулами ацетона) ±0°; C_2H_5, 181—183, +2°; $CH_2{=}CH$, 167—169, +9°; $CH{\equiv}C$, 192—193, —15°. Аналогично из 1α-метил-19-нортестостерона через 1α-метил-19-норандростанол-17β-он-3, т. пл. 186—188°, $[\alpha]^{20}D$ +46° (хлф.), получен 1α-метил-19-норандростандиол-3β,17β, т. пл. 204—206°, $[\alpha]^{20}D$ +51° (хлф.). В. Коптюг

28931. Исследование стероидных сапогенинов. VII. Неорускогенин: Δ^5-22b,25L-спиростендиол-3β, 1, новый сапогенин из *Ruscus Aculeatus* L. Санье, Лапен (Recherches sur les sapogénines stéroliques. VII. Néoruscogénine: 3β, 1 diol, Δ^5 22b, 25 L, spirostène, nouvelle sapogénine de *Ruscus Aculeatus* L. Sannié Charles, Lapin Henry), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 10, 1237—1241 (франц.)

Выделенный авторами при кислом гидролизе сапонизидов из *Ruscus Aculeatus* L. новый стероидный сапогенин «неорускогенин» (I) является Δ^5-22b, 25L-спиростендиолом-3β, 1, т. е. 25-эпимером рускогенина (II). Это доказано тем, что окислением псевдогенинов из I и из II выделены оптич. антиподы α-метилглутаровой к-ты (III). Строение I подтверждено и окислением его CrO_3 и по Оппенауеру. Для отделения I, т. пл. 198—201°, $[\alpha]^{20}D$ —118°, от **II**, т. пл. 197—202°, $[\alpha]^{20}D$ —119°, их смесь ацетилируют и разделяют образующуюся смесь диацетата **II**, т. пл. 192—194°, $[\alpha]^{20}D$ —85°, и диацетата **I** (**Ia**) т. пл. 132—134°, $[\alpha]^{20}D$ —64°, путем фракционированной кристаллизации. Смесь 2 *г* **Ia**, 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 0,5 *г* $AlCl_3$ кипятят 3 часа, после охлаждения выливают в подкисленную воду, экстрагируют эфиром и промывают эфирный р-р р-ром соды и водой. Остаток после удаления эфира растворяют в CH_3OH, кипятят с углем, упаривают досуха и получают псевдогенин I. Так же получают псевдогенин II. Их окисляют CrO_3 в CH_3COOH, продукт окисления гидролизуют водно-метанольным р-ром KOH и щел. р-р экстрагируют эфиром. Из водн. р-ра упариванием, фильтрованием от примесей и перегонкой в вакууме при 200—210° получают **III**, т. пл. 70—72°, $[\alpha]^{20}D$ —23° (из II) и $[\alpha]^{20}D$ +18° (из I). К р-ру 1,5 *г* **I** в 300 *мл* CH_3COOH приливают при 20° р-р 1,5 *г* CrO_3 в 80 *мл* 80%-ной CH_3COOH. После обычной обработки выделяют Δ^5-22b, 25 L-спиростенол-3β-он-1, т. пл. 230—233°, $[\alpha]^{21}D$ —101°; ацетат, т. пл. 209—211°, $[\alpha]^{22}D$ —84°. Из кислых продуктов окисления после обработки CH_2N_2 и ацетилирования выделяют ацетат оксикислоты $C_{30}H_{44}O_6$, т. пл. 113—116°, $[\alpha]^{22}D$ —56°. Смесь 2 *г* **Ia** в 20 *мл* $CHCl_3$, 70 *мл* CH_3OH, 4,2 *мл* HCl и 7 *мл* воды выдерживают 24 часа при ~ 20°. После обычной обработки получают 1-ацетат **I** (**Iб**), кристаллизующийся с 1 молем CH_3COOH, т. пл. 92—95°. Смесь 1 *г* **Iб**, 50 *мл* толуола, 7,5 *мл* циклогексанона и 2,5 *г* *изо*-$(C_3H_7O)_3Al$ кипятят 10 час., упаривают на водяной бане досуха, остаток растворяют в смеси эфира и разб. HCl. Эфирный р-р после обычной обработки упаривают досуха, остаток обрабатывают в течение 2 час. паром, экстрагируют эфиром, отгоняют эфир, остаток омыляют 2%-ным р-ром KOH — CH_3OH, экстрагируют эфиром и получают $\Delta^{1,4}$-22b, 25L-спиртостадиенон (**IV**), т. пл. 193—196° (из 90%-ного CH_3OH), $[\alpha]^{22}D$ —72°. 1 *г* **I** окисляют по Оппенауеру, как описано выше, также получают **IV**; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 242—244° (из сп.), и Δ^4-25L-спиростенол-1-он-3, т. пл. 159—163°, $[\alpha]^{22}D$ —89°. Приведены кривые ИК-спектров I и II. Сообщение V° см. РЖХим, 1957, 48092. М. Бурмистрова

28932. Гликозиды и агликоны. Сообщение 177. О гликозидах *Bowiea volubilis* Harvey. Сообщение 10. Кац (Über die Glykoside von *Bowiea volubilis* Harvey. 10. Mitteilung. Glykoside und Aglykone, 177. Mitteilung. Katz A.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 3, 831—846 (нем.)

Описано превращение геллебригенина (I) в сциллиглаукозидинол-19 (II) и 3-эписциллиглаукозидинол-19 (III) и синтез 3α-(IV) и 3β,14,19-триоксикардодиен-4,20(22)-олида (V) из строфантидина (VI). Р-р 0,4 *г* **VI** в 50%-ном ацетоне встряхивают (24 часа, 20°) в атмосфере O_2 с Pt-чернью (из 80 *мг* $PtO_2 \cdot H_2O$). При кипячении (15 мин., атмосфера N_2) продукта р-ции в CH_3COOH происходит селективная дегидратация только у $C_{(5)}$ с образованием 3,19-дикето-14-оксикардодиен-4,20(22)-олида (**VII**), выход 150 *мг*, т. пл. 212—225° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{23}D$ +170 ± 2° (*c* 0,987; хлф.-CH_3OH, 95 : 5), вымытого при хроматографировании на Al_2O_3 с помощью C_6H_6-$CHCl_3$ (1 : 3), $CHCl_3$ и $CHCl_3$-CH_3OH (997,5 : 2,5). Аналогично 333 *мг* **I** превращают в 111 *мг*

3-кетосциллиглаукозидина (**VIII**), т. пл. 266—278° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{26}D$ +134 ± 2° (*c* 0,978; хлф.-CH_3OH, 95 : 5). Восстановление 51 *мг* **VII** $NaBH_4$ в 75%-ном диоксане приводит к смеси, из которой хроматографированием на Al_2O_3 выделяют 12,5 *мг* **IV** (вымывают $CHCl_3$-CH_3OH, 997,5 : 2,5), т. пл. 209—217° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{25}D$ +83,3 ± 7° (*c* 0,288; хлф.-CH_3OH, 95 : 5), и 23,5 *мг* V (вымывают $CHCl_3$-CH_3OH, 99 : 1 и 98 : 2), т. пл. 208—232° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{25}D$ +27,3 ± 2° (*c* 0,989; хлф.-CH_3OH, 85 : 15), +25,5 ± 2° (*c* 0,982; CH_3OH-хлф., 9 : 1). Аналогичное восстановление 245 *мг* VIII приводит к смеси, которую хроматографируют на Al_2O_3. Смесью $CHCl_3$-CH_3OH (999 : 1) вымывают 42 *мг* III, т. пл. 216—228° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{26}D$ +56,4 ± 3° (*c* 0,745; хлф.-CH_3OH, 95 : 5), $[\alpha]^{24}D$ +43,8 ± 3° (*c* 0,753, CH_3OH); с помощью $CHCl_3$-CH_3OH (996 : 4 — 99 : 1) вымывают 116 *мг* II, т. пл. 217—240° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{24}D$ −2,8 ± 2° (*c* 0,963; хлф.-CH_3OH, 95 : 5), −10,9 ± 2° (*c* 1,008; CH_3OH). Строение изомерных пар **III—II** и IV—V, образующихся в соотношении 1 : 3, а также **VII** и VIII подтверждено спектроскопически, методом сравнения мол. вращений и хроматографией на бумаге. II идентифицирован также окислением описанным ранее способом (см. сообщение 176, РЖХим, 1958, 4771) в известный сциллиглаукозидин (**IX**) и обратным восстановлением последнего с помощью $NaBH_4$ в 75%-ном диоксане. Выделенный ранее (РЖХим, 1956, 16205) из *Bowiea volubilis* набогенин, дающий при восстановлении $NaBH_4$ **II**, идентичен с **IX** (ИК- и УФ-спектры, хроматография на бумаге и поведение по отношению к 84%-ной H_2SO_4). Каталитич. окисление II или III (аналогично окислению **VI**) приводит к 3-кетосциллиглаукозидинолу-19 (**X**), т. пл. 264—283° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{23}D$ +46,2 ± 6° (*c* 0,318; CH_3OH), +62,8° ± 4° (*c* 0,558; хлф.-CH_3OH, 95 : 5). В то время как при каталитич. окислении **I** или **VI** возвращается около половины исходного в-ва даже через 24 часа, окисление **II** или **III** проходит нацело уже через 6 час. Побочным продуктом в последнем случае является VIII, выход через 6 час. 5%, через 24 часа 20%. Восстановлением 250 *мг* **I** $NaBH_4$ получают смесь, из которой хроматографированием на Al_2O_3 выделяют 124 *мг* геллебригенола (**XI**) (вымывают смесью $CHCl_3$-CH_3OH, 995 : 5 — 98 : 2), т. пл. 146—153° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{25}D$ +5,3 ± 2° (*c* 0,981; CH_3OH), +14,6 ± 2° (*c* 1,001; хлф.-CH_3OH, 98 : 2). Окислением 50 *мг* **XI** с помощью O_2 в присутствии Pt-черни с последующей дегидратацией (кипячение с CH_3COOH) получают 7 *мг* **X** (выделяют хроматографированием на Al_2O_3, вымывают $CHCl_3$-CH_3OH, 997,5 : 2,5), $[\alpha]^{24}D$ +35,7 ± 6° (*c* 0,319; хлф.). С помощью $CHCl_3$ вымывают 1 *мг* **VIII**. Приведены кривые УФ-спектров **III—V, VII, VIII, X** и ИК-спектров для **II—IV** и **X**. Г. Сегаль

28933. **Химия дигидротоматидинов. Сато, Лейтам** (Chemistry of dihydrotomatidines. Sato Yoshio, Latham H. George, Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 13, 3146—3150 (англ.)

При восстановлении томатидина (I) получены изомерные дигидротоматидины А и В (IIа, б); ацетилирование IIа и б и частичный гидролиз продуктов р-ции приводят к изомерным N-ацетилпроизводным II (**IIIa**, б). При окислении **IIIa и б** образуются изомерные N-ацетил-3,16-бисдегидродигидротоматидины (**IVa и б**). Прямое окисление **IIa и б** последующее восстановление приводит к изомерным соланиданонам-3 (**Va** и **б**). Почти во всех случаях при окислении применен р-р CrO_3 в 20%-ной H_2SO_4 (РХС) (см. предварительное сообщение, РЖХим, 1955, 52044). Р-р 1,033 *г* кристаллич. I (т. пл. 206—208°) в 15 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют над 463 *мг* PtO_2, продукт р-ции в $CHCl_3$-C_6H_6 (1 : 4) хроматографируют на Al_2O_3, вымывают 1—2%-ным CH_3OH в эфире, выделяют **IIa**, выход 35—45%, т. пл. 194,5—195,5° (из бзл.-гексана), $[\alpha]^{20}D$ −19° (хлф.). 5%-ным р-ром CH_3OH в эфире вымывают **IIб**, выход 30—35%, т. пл. 230—233° (из разб. CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +14° (CH_3OH). При гидрировании I в спирте или спирте с триэтиламином возрастает выход **IIa** (8 : 1); при гидрировании в спирте-CH_3OH-HCl увеличивается выход **IIб** (1 : 1). Р-р 4 *г* **I** в 1 *л* эфира гидрируют 6 *г* $LiAlH_4$, получают 3,2 *г* **IIa** и 3,3 *г* **IIб**. Ацетилирование **IIa** в C_5H_5N-$(CH_3CO)_2O$ и последующая хроматография продукта р-ции приводят к аморфному N,O,O′-триацетилдигидротоматидину, $[\alpha]D$ +2,9° (хлф.); при кипячении (1 час) с 2%-ным р-ром KOH в CH_3OH он превращается в **IIIa**, т. пл. 256—259°, $[\alpha]^{20}D$ +13,5° (хлф.). Р-р 282 *мг* **IIIa** в 90 *мл* ацетона окисляют РХС; после хроматографии на Al_2O_3 вымывают 1%-ным р-ром CH_3OH в эфире, выделяют **IVa**, выход 110 *мг*, т. пл. 199—203° (из эф.), $[\alpha]^{20}D$ −96° (хлф.). Получен аморфный 3-семикарбазон (СК) **IVa** (**VI**), т. пл. 213—216°. При действии C_5H_5N и $(CH_3CO)O_2$ на **IIб** образуется кристаллич. O,N-диацетилдигидротоматидин (**VII**), т. пл. 227—229° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ −10° (хлф.). При кипячении **VII** с 2%-ным р-ром KOH в CH_3OH получают **IIIб**, т. пл. 232—233,5° (из разб. CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ −25° (хлф.). Окисление **IIIб** аналогично **IIIa** приводит к **IVб**, т. пл. 163—166° (из эф.-гексана), 196—198° (из разб. ацетона), $[\alpha]^{20}D$ −146° (хлф.). Получен кристаллич. СК **IVб** (**VIII**), т. пл. 222—225°. При окислении **VII** РХС кристаллич. в-во не выделено; продукт р-ции кипятят 1 час с 2%-ным р-ром KOH в CH_3OH, хроматографируют, 5%-ным р-ром CH_3OH в эфире вымывают кристаллич. N-ацетил-16-дегидродигидротоматидин (**IX**), т. пл. 256—258°. Р-р **IIa** в ацетоне окисляют РХС, осадок очищают гексаном, получают промежуточный продукт р-ции (карбиноламин) $C_{27}H_{43}O_2N$ (**X**), т. пл. 131—135° (из CH_3OH). Р-р 216 *мг* **X** в 10 *мл* этилацетата + 1 *мл* CH_3OH гидрируют над 120 *мг* 10%-ного Pd/C, получают 113 *мг* **Va**, т. пл. 206—208° (из CH_3OH-ацетона), $[\alpha]^{20}D$ +32° (хлф.). Получен аморфный СК **Va**, т. разл. ~ 200°. Неочищ. **IIa**, т. пл. 188—192° окисляют CrO_3, затем гидрируют над Pt в CH_3OH (см. Kuhn и др., Angew. Chem., 1952, 64, 397), получают *изо*-C$_{22}$-соланидан-3β-ол (**XIa**), т. пл. 213—216°, $[\alpha]^{20}D$ +12° (хлф.). **XIa** образует дигитонид. Действие $LiAlH_4$ на **Va** также приводит к **XIa**. При окислении РХС **XIa** превращается в **Va**. Р-р 140 *мг* **IIб** в 1 *мл* CH_3COOH + 35 *мл* ацетона окисляют РХС, получают карбиноламин (**XII**), т. пл. 138—143° (из бзл.-гексана). **XII** гидрируют над 10%-ным Pd/C в этилацетате до **Vб**, т. пл. 192—195° (из CH_3OH-ацетона). $[\alpha]^{20}D$ +43,5° (хлф.). Действием $LiAlH_4$ **Vб** восстанавливают до **XIб**, т. пл. 217—219°. Хороший выход **XIб** получают при гидрировании **XII** с $LiAlH_4$ вместо Pd. Получен кристаллич. СК **Vб**, разлагается. Приведены ИК-спектры **IVa, б, VI, VIII, IX, X**. Имеются расхождения некоторых данных в общей и эксперим. части: т-ры плавления **IIIa, б, IVa, б**; $[\alpha]^{20}D$ **IVa и б**. А. Л.

28934. Некоторые сложные эфиры 1-N-метилэфедрина. Дубравкова, Ежо, Шефчович, Вотицкий (Niektoré estery 1-N-methylefedrínu. Dúbravková L., Ježo I., Šefčovič P., Votický Z.), Chem. zvesti, 1957, 11, № 5, 281—284 (словацк.; рез. русск., нем.)

Описан ряд эфиров 1-N-метилэфедрина (I) с алифатич. ароматич. к-тами, полученными из I по способу,

описанному ранее (РЖХим, 1957, 71547). I синтезирован по прописи: 313 *г* *l*-эфедрина, 588 *г* формалина (40 *г* CH_2O на 100 *мл*) и 390 *г* 85%-ной HCOOH кипятили 5 час., продукт р-ции разложен 195 *г* NaOH в 470 *мл* воды; выход I 286 *г*, т. пл. 85—86°, т. кип. 134—135°/12 *мм*, $[\alpha]^{20}D$ —30° (CH_3OH). I этерифицировали к-тами общей ф-лы RCOOH. Приведены для алифатич. эфиров R, выход в %, т. кип. в °С, $[\alpha]^{20}D$ (*c* 5; CH_3OH); т. пл. в °С хлоргидрата (разл.): CH_3, 88, 133—134/12 *мм*, —46,2°, 199—200; C_2H_5, 81, 140—141//13 *мм*, —47,3°, 162—163; *изо*-C_3H_7, 67, 136—137/16 *мм*, —45°, 154—155; *н*-C_3H_7, 74, 142—143/12 *мм*, —40, 5; 162—163; *н*-C_4H_9, 77, 113—115/0,1 *мм*, —36°, 5, 141—142; *н*-C_5H_{11}, 75, 126—128/0,1 *мм*, —34,°, 8, 124—125; $(CH_3)_2CHCH{=}CH$; 83, 148—149/0,35 *мм*, +15,3°, 190—191. Для ароматич. эфиров даны R, выход в %, т. пл. в °С, $[\alpha]^{20}D$ (*c* 5; CH_3OH), т. пл. в °С хлоргидрата: C_6H_5, 66, 45—46, + 63,8°, 181—182; *o*-$CH_3OC_6H_4$, 74, 70—71, +59,5°, 204—205; *n*-$CH_3OC_6H_4$, 83, 75—76, +106,8°, 193—194; 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$, 80, 99—100, +94,0°, 163—164°; 3,4,5-$(CH_3O)_3C_6H_2$, 78, 85—86, +79,0°, 178—179. Л. Песин

28935. Изучение химического и ферментативного окисления диэтиламида лизергиновой кислоты. Фретер, Аксельрод, Виткоп (Studies of the chemical and enzymatic oxidation of lysergic acid diethylamide. Freter K., Axelrod J., Witkop B.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3191—3193 (англ.)

При р-ции трихлорацетата диэтиламида лизергиновой к-ты (I) с S_2Cl_2 получен симметричный дисульфид (II), который подвергнут восстановительному гидролизу 30%-ной CH_3COOH с Zn-пылью (в трубке в вакууме, 16 час., 110°); после очистки методом противоточного распределения получено некристаллич. в-во (III), идентичное по УФ- и флуоресцентному спектрам, цветным р-циям, коэф. распределения и R_f метаболита, выделенного при ферментативном окислении I (см. РЖХимБх, 1957, 11559). При окислении как I, так и диэтиламида I (IV) смесью лед. CH_3COOH и 30%-ной H_2O_2 (5 : 1, 1 час, 20°), получены два в-ва, отличающиеся величинами R_f и р-цией Эрлиха. К суспензии 0,3 *г* IV в 100 *мл* C_6H_6 прибавлено 0,5 *г* безводн. CCl_3COOH и в охлажд. р-р прилито за 15 мин. 0,69 *г* S_2Cl_2 в 10 *мл* C_6H_6. Выделен трихлорацетат III, который переведен 1 н. щелочью, в II, выход 0,2 *г*, т. пл. 184° (из диоксана-воды). Н. Корецкая

28936. Об алкалоидах из калебасс. Сообщение 25. Об алкалоидах из коры *Strychnos melinoniana*, Baillon. Бехли, Вамвакас, Шмид, Каррер (Über die Alkaloid aus der Rinde von *Strychnos melinoniana* Baillon. 25. Mitteilung: über Calebassen-Alkaloide. Bächli E., Vamvacas C., Schmid H., Karrer P.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 5, 1167—1187 (нем.)

Из коры *Strychnos melinoniana* выделены 14 четвертичных и третичных алкалоидов. Мелинонин «А» $C_{22}H_{27}O_3N_2+$, выход > 0,14‰; хлорид, т. пл. 255°, $[\alpha]^{22}D$ —125±2° (*c* 0,88; вода). Мелинонин «В», $C_{20}H_{27}ON_2+$, выход 0,027‰; пикрат, т. пл. 253—255°, вероятно, имеет структуру I. Мелинонин «Е» (II) $C_{20}H_{23-25}ON_2+$, выход 0,029‰; пикрат, т. пл. 120,5—122 и 216—219° (разл.; из ацетона-воды); перхлорат, т. пл. 187,5 и 220—222° (из воды); йодид, т. пл. 234—238° (разл.; из метанола). Для II предложена возможная ф-ла. Мелинонин «F» $C_{13}H_{13}N_2+$, выход 0,0017—0,0019‰; хлорид, т. пл. 288° (разл.; из метанола); пикрат, т. разл. ~ 233°. В-во идентично четвертичному N(b)-метилгарману. Мелинонин «G» $C_{17}H_{15}N_2+$, выход 0,0015‰; пикрат, т. пл. 229,5—230,5° (из ацетона); предложена структура (III) и предположена его идентичность с флавопереирином (РЖХим, 1957, 66251). Мелинонин «Н» $C_{20}H_{21-23}ON_2+$, выход 0,0025%; пикрат, т. пл. 290—292° (разл.; из ацетона-воды); перхлорат, т. пл. 302—304° (разл.; из воды); содержит N—CH_3 и C—CH_3 и хинолиновую хромофорную группу. Мелинонин «I», выход 0,0035‰; пикрат, т. пл. 160—170° (разл.). Мелинонин «К», выход 0,0015‰, пикрат, т. пл. 196—199° (разл.); хлорид, т. пл. 210—212° (разл.; из метанола-эф.). УФ-спектры «I» и «К» показывают наличие индольной системы (5- или 8-оксиндола). Мелинонин «L» $C_{22}H_{20}O_4N_2$, выход 0,011‰, третичное основание, т. пл. 248—250° (из хлф-сп.); ацетильное производное, т. пл. 220—223° (из хлф.-эф.), метопикрат, т. пл. 156—160 и 241—243° (из ацетона-воды); содержит O—CH_3-, N—CH_3- и C—CH_3-группы, 2 активных Н. Мелинонин «М». выход 0.0006‰. пикрат, т. пл. 242—245° (разл.). Алкалоиды «С» и «D» идентифицированы как *l*-наркотин и тебаин, присутствие которых, возможно, является результатом загрязнения и требует проверки. Кроме указанных, выделены мавакурин (0,01‰) и флуорокурин (0,011‰). Сообщение 24 см. РЖХим, 1958, 21596 Л. Шахновский

28937. Алкалоиды ибога. II. Строение ибогаина, ибогамина и табернантина. Тейлор (Iboga alkaloids. II. The structures of ibogaine, ibogamine and tabernanthine. Taylor W. I.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3298—3299 (англ.)

Установлено наличие С-этильной группы в ибогаине (I). Дегидрирование I Se дало два продукта: $C_{28}H_{22}ON_2$ (II), т. пл. 208° (N-нитрозо-II, т. пл. 196°; N-ацетил-II, т. пл. 246°), и индолохинолин (III), $C_{20}H_{20}ON_2$, т. пл. 176°. При дегидрировании Se ибогамина (IV) выделены сходные соединения: $C_{19}H_{20}N_2$, т. пл. 214°, и $C_{19}H_{18}N_2$

I R = OCH_3, R′ = H; II R = OCH_3, R′ + R″ = CH_2CH_2NH; III R = OCH_3, R′ + R″ = $C(CH_3) = N$; IV R = R′ = H, V R = H, R′ + R″ = $C(CH_3) = N$; VI R = H, R′ = OCH_3

(V), т. пл. 196—197°. На основании сопоставления свойств и данных анализа предложены структурные ф-лы для I, IV, табернантина (VI) и продуктов их дегидрирования. Строение V подтверждено синтезом. Сообщение I см. РЖХим, 1954, 28876. Н. Корецкая

28938. Определение метильных и этильных «ангулярных» групп методом Куна — Рота. Першерон, Гутарель (Caractérisation des chaînes méthyle et éthyle «angulaires» par la méthode de Kuhn — Roth. Percheron François, Goutarel Robert), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 10, 1198—1200 (франц.)

Модифицированный метод Куна — Рота (РЖХим, 1956, 16221) применен для определения строения алкалоидов *Voacanga*: воакамина (I), воакарина (II);

алкалоидов *Iboga*: ибогамина (III), ибогаина (IV), табернантеина (V), а также алкалоида дигидрогельземина (VI). Проверка метода на алкалоидах известного строения дала хорошие результаты. Образующаяся при окислении алкалоидов с помощью CrO_3 смесь

NH N —C_2H_5 IIIa

летучих к-т анализировалась в виде K-солей хроматографией на бумаге в системе бутанол — вода. Открытие CH_3COOH (VII) свидетельствовало о наличии CH_3-группы, а открытие C_2H_5COOH (VIII) — о наличии C_2H_5-группы. При окислении I, II, III, IV, V, VI получена VII, а при окислении III, IV, V, VI — кроме того VIII. При перегонке III с Zn-пылью получен 3-метил-5-этилпиридин и метилкарбазол. Для III предложена ф-ла (IIIa). Наличие VIII подтверждено методом ИК-спектроскопии. А. Васильев

28939. **Алкалоиды *Aconitum* и *Delphinium*. Часть III. Некоторые перегруппировки в ряду дельфелина и ликоктонина. Одноосновная дикарбоновая кислота.** Куксон, Триветт (*Aconitum* and *Delphinium* alkaloids. Part III. Some rearrangements in the delpheline and lycoctonine series. A monobasic dicarboxylic acid. Cookson R. C., Trevett M. E.), J. Chem. Soc., 1956, Oct., 3864—3869 (англ.)

Как сообщалось в части II (см. РЖХим, 1958, 25295) деметиленоксодельфелин (I) содержит группу A, где R = H. При действии $(CH_3CO)_2O$ в пиридине из I образуется вторичный моноацетат (II R = $COCH_3$); с CH_3COCl происходит превращение во вторичный α-ацетоксикетон (III), $C_{26}H_{37}O_7N$. При гидролизе III

OR OH OH
C—C—C—C—CH_2CHOCH_3
H O C A, II

$OCOCH_3$ O CH_2CHOCH_3
C—C——C—C—C
H C III

получен кетол, образующий при ацетилировании изомерный ацетат, а при окислении CrO_3 получ. α-дикетон (IV). В соответствии с недавними работами (РЖХим, 1957, 37758), спектроскопич. свойства IV позволяют предположить, что он является циклогександионом, содержащим мостик и что он получен из I путем расширения кольца. IV не енолизуется; H_2O_2 окисляет его в дикарбоновую к-ту (V). Диметиловый эфир V (VI), $C_{26}H_{39}O_8N$, т. пл. 164—165° (из водн. ацетона), [α]*D* —36°. V превращается $(CH_3CO)_2O$ в циклич. ангидрид (VII). $NaOCH_3$ расщепл. VII до кислого эфира (VIII), который CH_2N_2 превращается в VI. VIII превращен NH_3 в амидокислоту, ее метиловый эфир (IX) с гипобромидом дает аминоэфир (X), стабильный к кипящей конц. HCl, что опровергает предположение о наличии в дельфелине 1,2-аминоспиртовой группы. Аналогичное дегидратирующее действие производит CH_3COCl и на оксоликоктонин (XI) с образованием пинакона, который при воздействии сильных к-т претерпевает перегруппировку, с выделением CH_3OH и гидролизом второй CH_3O-группы, в α,β-ненасыщ. кетон ликоктамон (XII). Обработка I, оксодельфелина или изооксодельфелина (XIII) кипящей HCl приводит к образованию α,β-ненасыщ. кетона дельфеламона (XIV). Авторы считают XIV аналогом XII, на основании ф-лы последнего (РЖХим, 1957, 37758) они предлагают ф-лу строения I и продуктов его расщепления. 112 *мг* I кипятили 6 час. с 5 *мл* CH_3COCl получен III, выход 50 *мг*, т. пл. 214—218° (из водн. сп.), [α]*D* —15,5°. 186 *мг* III, 6 *мл* спирта, 10 *мл* 1 н. NaOH, 2 часа кипения, получено 156 *мг* кетона, из которого и 5 *мл* CH_3COCl, 16 час. при 20° и 30 мин. кипения, получен изомерный ацетат, выход 111 *мг*, т. пл. 217—219° (из водн. сп.), [α]*D* —55°. Из 450 *мг* кетола, 9 *мл* C_5H_5N, 450 *мг* CrO_3 (16 час. при 20°) получен IV, $C_{24}H_{33}O_6N$, т. пл. 212—215° (из водн. сп.), [α]*D* —72°. Из 200 *мг* IV в 35 *мл* 2%-ного метанольном KOH и 15 *мл* H_2O_2 через 1 час получен V, $C_{24}H_{35}O_8N$, выход 160 *мг*, т. пл. 206° (разл.; из этилацетата), [α]*D* —22°. 94 *мг* V, 10 *мл* $(CH_3CO_2)O$, 6 час. кипения, получен VII, выход 83 *мг*, т. пл. 248—254° (из ацетона-эф.), [α]*D* —45°. При стоянии р-ра 50 *мг* VII в 5 *мл* 5%-ного метанольного CH_3ONa при 20° 20 час. получен VIII, выход 38 *мг*, т. пл. 191—192° (из ацетона-эф.), [α]*D* —30°. Через кипящий р-р 50 *мг* VII в 30 *мл* диоксана и 30 *мл* C_6H_6 барботировали сухой NH_3 экстрагировали $CHCl_3$ и обработали CH_2N_2, получен IX, выход 30 *мг*, т. пл. 228—229°, [α]*D* —5,5°. Р-р 23 *мг* IX, 14 *мг* KOH и 10 *мг* Br_2 в 1 *мл* диоксана и 5 *мл* воды выдержали 1 час при 20°, затем 30 мин. нагревали до 50°, получен X, $C_{24}H_{38}O_6N_2$, выход 15 *мг*, т. пл. 184—187°. Кипячением 22 *мг* XIII в 1 *мл* диоксана и 2 *мл* конц. HCl 10 мин., получен XIV, $C_{22}H_{29}O_5N \cdot 0,5\ H_2O$, выход 8 *мг*, т. пл. 247° (разл.; из этилацетата-циклогексана), [α]*D* +281°. Ликоктонин при взаимодействии с $(CH_3CO)_2O$ в пиридине или со следами H_2SO_4 образует моноацетат; перхлорат, т. пл. 194—195° (разл.; из сп.-этилацетата). Превращением метилликоктонин-йодгидрата в свободное основание, окислением его $KMnO_4$ в ацетоне и гидролизом полученного в-ва в XI с последующей обработкой CH_3COCl получен ацетилоксоликоктонинпинакон (XV). 734 *мг* XV взбалтывали с 14 *мл* конц. р-ра $ZnCl_2$ (60 *г* в 20 *мл* 12%-ной HCl), через 3,5 часа р-р разбавили водой и экстрагировали $CHCl_3$, получен ликоктамон XII, $C_{23}H_{31}O_6N \cdot H_2O$, т. пл. 220—225° (из водн. сп.), [α]*D* +257° (сп.); ацетат, т. пл. 223—225° (из водн. сп.), [α]*D* +215° (сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 236—237° (из этилацетата-циклогексана). Смесь из 100 *мг* XV и 100 *мг* CrO_3 в 2 *мл* C_5H_5N выдерживали 20 час. при 20°, получен оксоликоктонинпинакональдегид, $C_{25}H_{35}O_7N$, выход 60 *мг*, т. пл. 156—157° (из водн. сп.), [α]*D* +54° (всп.). Смесь из 150 *мг* XII и 150 *мг* CrO_3 в 3 *мл* C_5H_5N выдержали 2 часа при 20°, получен альдегид ликоктамона, $C_{23}H_{29}O_6N$, выход 112 *мг*, т. пл. 210—214° (из этилацетата-циклогексана), [α]*D* +282°. Л. Шахновский

28940. **Строение и стереохимия тацеттина.** Икэда, Тейлор, Цуда, Уео, Ядзима (The structure and stereochemistry of tazettine. Ikeda T., Taylor W. I., Tsuda Y., Uyeo S., Yajima H.), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4749—4761 (англ.)

Из деокситацеттина (I) после гофманского распада (ГР) получено в-во (Ia), которое в кислой среде перегруппировывается с выделением CH_3OH в оптически неактивный деокситацеттин неометин (II). ГР II и последующее окисление приводят к 2,2′-дикарбокси-4,5-метилендиоксидифенилу (III). Показано, что Кондо (Kondo и др., Ann. Rept. ITSUU Lab., 1950, 1, 61), изучая распад тацеттина (IV), имел дело с *o*-метилтацеттином (V). ГР IV протекает нормально, но метиновое основание IV (VI) ароматизуется и превращается в 2-диметиламиноацетоксиметил-4,5-метилендиоксидифенил (VII). Деметилирование IV приводит к изотацеттинолу (VIII) и тацеттинолу (IX). Обсуждается стереохимия IV. 1,5 *г* IV восстанавливают $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране (12 час. 20°), получают 1,15 *г* тацеттадиола (X), т. пл. 118—119° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ +65° (*c* 1,7; сп.); ди-*n*-нитробензоат, т. пл. 184—185° (из хлф.+ сп.). 0,25 *г* X при нагревании (1,5 часа) с 35 *мл* 3%-ной H_2SO_4 дают 0,21 *г* I, т. пл. 135—136° (из эф.), $[\alpha]^{19}D$ +225° (*c* 1,8; сп.); йодметилат I получают из I

и из X (кипячение 5 час. с CH_3J в CH_3OH), т. пл. 231—233° (разл.; из ацетона), $[\alpha]^{12}D$ +139° (*c* 0,69; сп.). Гидрирование (5 час.) **I** в спирте с 30%-ным Pd/C

I R = H, R′ = CH_3; II R = H, R′ = $CH_2N(CH_3)_2$; IV R = OH, R′ = CH_3; V R = OCH_3, R′ = CH_3; VI R = H, R′ = OH, R″ = $CH_2N(CH_3)_2$, = двойная связь; VIII, IX R = OH, R′ = H; XI R = R′ = CH_3; XII R = R′ = O; XX R = $N(CH_3)CHO$, R′ + R″=O; — простая связь

приводит к деоксидигидроацеттину, т. пл. 82—84°, $[\alpha]^{26}D$ +14,8° (*c* 0,68; CH_3OH); пикрат, т. пл. 191° (разл.; из ацетона). 0,56 *г* йодметилата **I** в 15 *мл* воды перемешивают 1 час с AgOH, фильтруют, р-р упаривают и нагревают 25 мин. при 100° и 2—3 *мм*, выход **Ia** 0,32 *г*, $[\alpha]^{17}D$ —64,2° (*c* 1,25; сп.); йодметилат, т. пл. 203—205° (разл.; из ацетона), $[\alpha]^{18}D$ —72,1° (*c* 0,6; сп.). 70 *мг* Ia растворяют в 10 *мл* 5%-ной HCl, через 1 час выделяют 17 *мг* 6-фенилпиперонилового спирта, т. пл. 102—104°, и 52 *мг* **II**, $[\alpha]^{18}D$ ±0° (*c* 0,51 сп.); йодметилат. т. пл. 251° (разл.; из ацетона). ГР 0,45 *г* последнего приводит к (**XI**), выход 0,21 *г*, т. пл. 147—151°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 227—229° (из сп.). **XI** при окислении $KMnO_4$ в ацетоне дает лактон (**XII**), т. пл. 151—152° (из ацетона +CH_3OH). **XII** гидролизом (1 час кипения) 8%-ным спиртом. KOH и последующим окислением водн. $KMnO_4$ (5 час., 50°) переводят в **III**, т. пл. 251—252° (из CH_3OH). **III** получают конденсацией 5 *г* 3,4-CH_2O_2-6-$BrC_6H_2COOCH_3$ с 6 *г* 2-$JC_6H_4COOCH_3$ в присутствии 7 *г* Cu (5 час., 225—230°), выход 0,55 *г*. Наряду с **III** выделено 1,7 *г* неочищ. 2,2′-дикарбометоксидифенила (**XIII**), т. пл. 74° (из CH_3OH), и 1,08 *г* 2,2′-дикарбометокси-4,5,4′,5′-бисметилендиоксидифенила, т. пл. 155—157° (из CH_3OH). 2,1 *г* 6-бромпиперональ и 3,5 *г* 2-$JC_6H_4COOCH_3$ нагревают 5 час. с 4 *г* Cu при 230°, выделяют: 0,12 *г* 2,2′-диформил-4,5,4′,5′-бисметилендиоксидифенила, т. пл. 238—240° (из ацетона + бзл.); 0,91 *г* **XIII**; 0,015 *г* 2,3-метилендиокси-5-карбометоксифлуоренона, т. пл. 180° (из CH_3OH); 0,37 *г* 2-формил-2′-карбоксиметил-4,5-метилендиоксидифенила (**XIV**), т. пл. 103—104° (из CH_3OH); 0,025 *г* 1,2,6,7-бисметилендиоксифлуоренона, т. пл. 278—280° (из бзл.+ CH_3OH). Восстановление 0,142 *г* **XIV** $NaBH_4$ в CH_3OH приводит к 2,2′-диоксиметил-4,5-метилендиоксидифенилу (**XV**), выход 0,015 *г*, т. пл. 134—135° (из эф.), и в-ву, которое при нагревании (30 мин., 100°) дает 0,065 *г* **XII**. Нагреванием (3 часа) в спирте с H_2SO_4 **XV** превращают в 3,4-бензо-5,6-(3,4-метилендиоксибензо)-оксациклогептадиен, т. пл. 138—139° (из ацетона). 0,5 *г* **IV**, 5 *г* $Al(OC_6H_5)_3$, 50 *мл* циклогексанона и 50 *мл* ксилола кипятят 6 час., выделяют 0,03 *г* 10-метил-6,7-метилендиоксифенантридинийхлорида (**XVI**), т. пл. 274° (разл.; из пиридина + сп.); йодид, т. пл. > 310°. 0,03 *г* **XVI** нагревают 1 час с 0,1 *г* NaOH в 25 *мл* спирта, получают 0,018 *г* 10-метил-6,7-метилендиоксифенантридона (**XVII**), т. пл. 236—238° (из сп.+ + бзл.). 0,3 *г* **IV** в 20 *мл* CH_3OH метилируют (10 дней 20°) избытком CH_2N_2, выделяют: 0,150 *г* **IV**, 0,158 *г* **V**, $[\alpha]^{26}D$ +88,1° (*c* 0,8; сп.), стифнат, т. пл. 198° (разл.; из CH_3OH), йодметилат. т. пл. 138° (разл.; из CH_3OH) и 150—152° (после сушки при 110° в вакууме), пикрометилат, т. пл. 189—190° (из CH_3OH). **V** получен также последовательной обработкой **IV** $SOCl_2$ и CH_3ONa. **V** не восстанавливается $LiAlH_4$. 0,3 *г* йодметилата дигидротацеттина [т. пл. 183° (разл.; из сп.)] обрабатывают AgOH и основание нагревают 45 мин. при 100° в вакууме, выход десоснования (**XVIII**) в виде пикрата 0,19 *г*, т. пл. 129—131° (из сп.) и 137—139° (после сушки); **XVIII** — масло, $[\alpha]^{25}D$ +15,8° (*c* 1,2; сп.). 0,22 *г* **XVIII** кипятят 2 часа в эфире с $LiAlH_4$, выделяют $(CH_3)_2NC_2H_4OH$ в виде пикрата (0,025 *г*) и 0,15 *г* нейтр. продукта (**XIX**). 1,3 *г* **IV** в 130 *мл* $CHCl_3$ перемешивают 48 час. (20°) с 13 *г* MnO_2, выход тацеттамида (**XX**) 0,45 *г*, т. пл. 174°, $[\alpha]^{5}D$ +113° (*c* 0,6, сп.). Гидрирование **XX** над Pd/C приводит к дигидротацеттамиду, т. пл. 157—158°, $[\alpha]^{5}D$ +63° (*c* 0,6, в сп.). Последний восстановлением $LiAlH_4$ (20°) и нагреванием с 3%-ной H_2SO_4 (100°, 2 часа) переводят в простой аминоэфир $C_{18}H_{25}O_4N_5$; пикрат, т. пл. 226—228° (разл.; из сп.), йодметилат, $[\alpha]^{5}D$ —31,2° (*c* 0,7, сп.). Последний превращают в хлорметилат, распад которого по Эмде (5%-ная NaHg, 100°, 6 час.) приводит к $(CH_3)_3N$ и 4-метоксициклогексанспиро-4-(6,7-метилендиоксиизохроману), т. пл. 56—58° (из сп.), $[\alpha]^{5}D$ ±0° (*c* 0,6 сп.). 0,5 *г* **IV** нагревают (100°) 4 часа с 50 *мл* 10%-ной HCl, хроматографированием на Al_2O_3 выделяют: 0,3 *г* **VIII**, т. пл. 204—206° (из сп.). $[\alpha]^{20}D$ +261,7° (*c* 0,5; сп.); пикрат, т. пл. 223—226° (разл.; из сп.); диацетильное производное **VIII** (**XXI**), т. пл. 149—151° (из сп.) $[\alpha]^{26}D$ +198° (*c* 0,6; сп.); 0,1 *г* **IX**, т. пл. 187—188° (из воды), $[\alpha]^{26}D$ +119° (*c* 0,5; сп.); пикрат, т. пл. 206—208° (из воды); диацетильное производное **IX** (**XXII**), т. пл. 199—200° (из сп.), $[\alpha]^{26}D$ +55° (*c* 0,4; сп.). Из маточного р-ра после кристаллизации **VIII** выделено в-во состава $C_{17}H_{17}O_4N$, пикрат (**XXIII**), т. пл. 173—175° (разл.). 0,07 *г* **VIII** кипятят 3 часа в тетрагидрофуране с $LiAlH_4$, продукт р-ции нагревают (100°) 1 час с 2,5%-ной H_2SO_4, выделяют 0,04 *г* деоксиизотацеттинола (**XXIV**), т. пл. 122—123° (из эф.), $[\alpha]^{10}D$ +328° (*c* 0,39, сп.); пикрат, т. пл. 203—206° (из сп.); *п*-нитробензоат, т. пл. 185—186° (из CH_3OH). Аналогично 0,163 *г* **IX** дают 0,032 *г* деокситацеттинола (**XXV**), т. пл. 122—123° (из эф. + петр. эф.), $[\alpha]^{16}D$ +210° (*c* 0,34; сп.): пикрат, т. пл. 225° (разл.; из сп.); *п*-нитробензоат, т. пл. 171—172° (из сп.). Нагревание 0,1 *г* **X** с 10%-ной HCl (4 часа) приводит к **XXIV**, выход 0,02 *г* и **XXV**, выход *п*-нитробензоата 0,005 *г*. 14 *мл* 10%-ного KOH прибавляют по каплям (30 капель в 1 час) к смеси 0,03 *г* **IX** и 2,6 *г* $(CH_3)_2SO_4$, выход йодметилата **V** 0,03 *г*, т. пл. 152—154°, $[\alpha]^{24}D$ +66° (*c* 0,95; сп.). Аналогично 0,1 *г* **VIII** дает 0,1 *г* йодметилата О-метилизотацеттина (**XXVI**), $[\alpha]^{24}D$ +143° (*c* 0,95; сп.); пикрометилат, т. пл. 204—205° (из CH_3OH). 0,27 *г* **XXIV** перемешивают 6 дней (20°) с 3 *г* MnO_2 в абс. эфире, выделяют 0,148 *г* **XXIV** и 0,03 *г* деокситацеттинона (**XXVII**), т. пл. 174—175° (из сп.), $[\alpha]^{10}D$ +398° (*c* 0,2; сп.). Окисление **XXIV** CrO_3 в пиридине (12 час., 20°) приводит к **XXVII**. Аналогичный результат дает окисление **XXV** MnO_2 (1 час, 20°). Оксим **XXVII** (**XXVIII**), т. пл. 204—206° (из сп.). Восстановление **XXVII** $NaBH_4$ в CH_3OH (20°, 2 дня) приводит к **XXIV**. При окислении MnO_2 в $CHCl_3$ (2 часа, 20°) 0,2 *г* **IX** дают 0,032 *г* 6-(*п*-оксифенил)-пиперонилового спирта (**XXIX**), т. пл. 186—188°. Метилированием **XXIX** CH_2N_2 получен 6-(*п*-метоксифенил)-пипериниловый спирт (**XXX**), т. пл. 147—149°, 0,62 *г* **XXVI** переводят в основание и подвергают ГР (100°, 30 мин.), получают 0,028 *г* 6-фенилпиперонилового спирта и 0,32 *г* десоснования, которое после обработки CH_3J и AgOH подвергают ГР, выделяют 0,01 *г* ацетата **XXX**, т. пл. 86—88° (из петр. эф.), и 0,03 *г* **XXX**. Измерены pK_a в 80%-ном водн. $CH_3OC_2H_4OH$ и 40%-ном водн. CH_3OH (в скобках), **IV**, 6,14 (6,86); дигидротацеттин, 6,10; **X**, 6,23; **VIII** (7,75); **XXI** (6,53) ацетилтацеттин (5,92); **XXIV** (8,7); **XXV** (7,1). Приведены УФ-спектры метинового основания **I** и его йодметилата, **XVI—XX**, **XXVII—XXIX** и ИК-спектры **XX—XXIII**, **XXVII**.

Е. Цветков

28941. **Алкалоиды мотыльковых. XXIX. Структура и синтез сантьягина. Домингес, Мендес, Рибас** (Alcaloides de las papilionaceas. XXIX. Estructura y síntesis de la santiaguina. Domínguez J., Méndez M. R., Ribas I.), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1956, B52, № 2, 133—137 (исп.; рез. англ.)

Осуществлен синтез *рац*-сантьягина (I) и показано, что I имеет строение N′,N-α-труксилоил-*бис*-(2′,3′-дегидро-α,β′-дипиперидила). К р-ру 0,004 моля изотрипиперидеина (см. Lellmann E., Schwaderer R., Ber., 1889, 22, 1318) в 20 *мл* эфира, содержащем 0,006 моля пиридина, добавляют 0,002 моля хлорангидрида α-труксилловой к-ты, после 3 час. кипячения получают продукт конденсации (II), выход 81%, т. пл. 257—258° (из сп.); хлоргидрат $C_{48}H_{66}O_2N_6 \cdot 2HCl \cdot CHCl_3$, т. пл. 267—268° (из сп.-хлф.). 0,57 *г* II при нагревании растворяют в 7 *мл* смеси 1 ч. спирта и 1 ч. 2 н. HCl, выделяют I в виде перхлората, т. пл. 238—240° (из водн. сп.); свободное основание, т. пл. 220—221° (из сп.); бромгидрат, т. пл. 241—243° (из CH_3OH). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 13035. С. Завьялов

28942. **Конфигурация α-кокаина. Хёйснер** (Die Konfiguration des «α»-Cocains. Heusner Alex), Z. Naturforsch., 1957, **12b**, № 8-9, 602—603 (нем.)

Образование метиловым эфиром нор-α-экгонина (I) 2-(*n*-нитрофенил)-тетрагидроксазина-I (II), наличие в ИК-спектре тропинонциангидрина (III) полос, соответствующих водородным связям между гидроксилом и атомом азота, а также идентичность пикратов N-метилированного I и метилового эфира α-экгонина подтверждает ф-лу α-кокаина (IV) и объясняет новые данные о наличии у него местноанестезирующего действия. Этот вывод противоположен ранее выдвинутому предположению (РЖХим, 1956, 58177) об α-расположении бензоилированного гидроксила (*транс* к атому N). По аналогии с известным способом (Willstätter R., Ber., 1896, 29, 1575) из нортропинона получен нортропинонциангидрин (V), не выделенный в чистом виде, т. пл. 115—135° (из ацетонитрила). V переводят в I, т. пл. 149—151°, снова затвердевает при 153° и не плавится до конца даже при 360° (из этилацетата). I с *n*-нитробензальдегидом дает по известному методу (РЖХим, 1954, 28867) II, т. пл. 113—115° (из изопропилового эф.). К. Дюмаев

I R = H, R′ = OH, R″ = $COOCH_3$; III R = CH_3, R′ = OH, R″ = CN; IV R = CH_3, R′ = $OCOC_6H_5$, R″ = $COOCH_3$; V R = H, R′ = OH, R″ = CN

28943. **Синтез некоторых производных алкалоидов. X. Дубравкова, Ежо, Шефчович, Вотицкий** (Syntéza niektorých derivátov alkaloidov. X. Dubravková L., Ježo I., Šefčovič P., Votický Z.), Chem. zvesti, 1957, **11**, № 7, 394—397 (словацк.; рез. русск., нем.)

Описан синтез аллолупинана (I) из 6-метил-2-(β-оксиэтил)-пиридина (II) по схеме: II → 6-метил-2-винилпиридин (III) → 6-метил-2-(γ,γ-дикарбэтоксипропил)-пиридин (IV) → 6-метил-2-(γ-карбэтоксипропил)-пиридин (V) → 4-метил-5-кетохинолизидин (VI) → I (2 рацемата). Из 100 *г* II прилитого к 300 *г* KOH (180—190°, вакуум) получен III, выход 66,8%, т. кип. 66—68°/10 *мм*; пикрат III, т. пл. 128—129° (из CH_3OH); 62,3 *г* III в 50 *мл* абс. спирта кипятили (24 часа) с алкоголятом, полученным из 12,4 *г* Na и 24 *мл* абс. спирта, и 112 *г* этилового эфира малоновой к-ты; после омыления 150 *мл* конц. HCl и этерификации (100 *мл* абс. спирта + 10 *мл* конц. H_2SO_4) получен V, выход 40%, т. кип. 100—102°/0,15 *мм*, IV · ½H_2PtCl_6, т. пл. 165—166° (из сп.). Из 31,05 *г* V в 300 *мл* абс. спирта после гидрирования над 10 *г* скелетного Ni (150 *ати*, 170°) получен VI, выход 92%, т. кип. 86—88°/0,20 *мм*. Р-цией 16,72 *г* VI в 250 *мл* абс. эфира с 11,38 *г* $LiAlH_4$ в 300 *мл* абс. эфира получен I, выход 74%, т. кип. 77—78°/10 *мм*; пикраты I, т. пл. 186—187° (сп.) и 195° (сп.). Сообщение IX см. РЖХим, 1957, 41263. Л. Песин

28944. **Исследование в области синтеза алкалоида магноламина. Горбачева И. Н., Лернер М. И., Запесочная Г. Г., Варнакова Л. П., Преображенский Н. А.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 12, 3353—3357

Получен дихлоргидрат 3′,4′-диметокси-4″,6-[*бис*-6-метокси-7-бензилокси)3,4- дигидроизохинолил]- диметилдифенилового эфира (I) — промежуточное соединение в синтезе алкалоида магноламина. Сухой HCl пропускают (2 часа, 30°) через смесь 5 *г* 3,4-диметоксидифенилового эфира (II), 20 *мл* лед. CH_3COOH и 3,6 *г* 38,4%-ного HCHO, массу выливают на лед, экстрагируют бензолом, выход неочищ. 3,4-диметокси-4,6-дихлорметилдифенилового эфира (III) 5,9 *г*. III при окислении $KMnO_4$ дает 3,4-диметокси-4′,6-дикарбоксидифениловый эфир, т. пл. 283—284° (из ацетона). 5,9 *г* III в 20 *мл* ацетона прибавляют к нагретому р-ру 12 *г* KCN в 30 *мл* спирта и 15 *мл* воды, смесь кипятят 4 часа, выделяют 3,4-диметокси-4′,6-дицианметилдифениловый эфир (IV). 4,3 *г* неочищ. IV в 26 *мл* спирта и 16 *мл* 50%-ного KOH кипятят 15 час., выход 3,4-диметокси-4′,6-дикарбоксиметилдифенилового эфира (V) 3,33% (считая на II), т. пл. 141,5—143° (из воды). К р-ру C_2H_5OK (из 2,9 *г* K и 15 *мл* спирта) прибавляют 8,63 *г* *n*-$HOC_6H_4CH_2COOCH_3$ в 20 *мл* C_6H_6, р-рители отгоняют, остаток высушивают в вакууме при 70—80°/2 *мм*, добавляют 19,6 *г* метилового эфира 3,4-диметокси-6-бромфенилуксусной к-ты (VI) (т. кип. 133—135°/1 *мм*, т. пл. 65—66°), 1,8 *г* Cu-катализатора и 1,5 *г* безводн. $CuSO_4$, нагревают в токе N_2 4 часа при 180—190°. Смесь экстрагируют эфиром, экстракт промывают 2%-ным NaOH, отгоняют эфир и VI, остаток и 0,1 *г* NaOH в 15 *мл* CH_3OH оставляют на 2,5 часа, выход V 5%. 0,93 *г* V и 1,94 *мл* $SOCl_2$ нагревают 2 часа (50—60°), $SOCl_2$ отгоняют, остаток в 20 *мл* $CHCl_3$ прибавляют к р-ру 2,08 *г* β-(3-метокси-4-бензилоксифенил)-этиламина в $CHCl_3$, вводя одновременно по каплям ~ 7,8 *мл* 5%-ного KOH, смесь перемешивают 30 мин., выход *бис*-[β-(3-метокси-4-бензилокси) - фенилэтиламид]-3′,4′-диметокси-4″,6′-дикарбоксиметилдифенилового эфира (VII) 90%, т. пл. 127—130° (из сп.). К 0,3 *г* VII в 2 *мл* $CHCl_3$ прибавляют при охлаждении 0,3 *г* PCl_5 в 10 *мл* $CHCl_3$, через 3 дня (20°) смесь кипятят 1 час, выход I 83,2%, т. пл. 137—140° (разл.; из сп.-эф.). Е. Цветков

28945. **Протоморфиноидные синтезы. Джорджян** (Protomorphinoid syntheses. Georgian V.), Chemistry and Industry, 1957, № 33, 1124—1125 (англ.)

Превращение арилгидразонов в карбазоленины использовано для получения соединений, имеющих скелет, близкий к морфину. Из фенилгидразона (ФГ) *транс*-α-декалона (I) в кипящей лед. CH_3COOH получен

N—$COCH_3$ III IV N N $COCH_3$

4,11-тетраметилентетрагидрокарбазоленин (II), т. пл. 74—75°; пикрат, т. пл. 191—192° (разл.); хлоргидрат, т. пл. 225° (разл.). УФ- и ИК-спектры II и 11-метилтетрагидрокарбазоленина сходны. Аналогично *о*-метоксифенилгидразон I дал 8-метоксипроизводное II; пикрат, т. пл. 191—193° (разл.), а ФГ N-ацетил-5-кето-

декагидроизохинолина — основание (III); пикрат, т. пл. 224,5° (разл.). Легкость превращения II под действием $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa в N-ацетильное производное (IV), т. пл. 81—83°, указывает на *цис*-конфигурацию колец в полученных в-вах. Л. Нейман

28946. О декстрометорфане. **Оути** Яккёку-но рёйки, 1957, 6, № 2, 17—19 (японск.)

Обзорная статья. Алкалоиды морфия, производные морфина, свойства декстрометорфана. Н. Швецов

28947. **Стереохимия алкалоидов ипекакуаны. Тамелен, Олдрич, Гестер** (Stereochemistry of the ipecac alkaloids. Tamelen Eugene E. van, Aldrich Paul E., Hester Jackson B., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 17, 4817—4818 (англ.)

На основании изучения полупродуктов полного синтеза алкалоидов ипекакуаны (Евстигнеева Р. П. и др., Ж. общ. химии, 1952, 22, 1467), предложены ф-лы (даны значения R при O): психотрина (I, R = H), *о*-метилпсихотрина (I, R = CH_3), цефелина (I, R = H, Δ 1,9 насыщена), эметамина (I, R = CH_3, кольцо *Б* ароматич.) и эметина (I R = CH_3, Δ 1,9 насыщена). Алкилированием 3,4-диметокси-β-фенилэтиламина этиловым эфиром *d,l-трео*-3,4-диэтил-5-бромвалериановой к-ты получен лактам *dl*-N-(3,4-метокси-β-фенилэтил)-*трео*-3,4-диэтил-5-аминовалериановой к-ты (II, R = CH_3), т. кип. 128—130°/0,1 *мм*. II (R = CH_3) получен также из полупродукта синтеза эметина II (R′ = $COOC_2H_5$), восстановлением $LiBH_4$ до II (R′ = CH_2OH), т. пл. 116—117°, с дальнейшим превращением через тозилат в изотиурониевую соль и десульфированием последней с Ni-катализатором. Обработка II (R = CH_3), синтезированного обоими путями, $POCl_3$ и последующее восстановление двойной связи привело к (III); хлоргидрат, т. пл. 247,5—248,5°. Каталитич. восстановление в этом случае приводит к присоединению водорода в аксиальное положение у C (1). Аналогичные результаты получены при восстановлении каталитически и с $LiAlH_4$ $\Delta^{1'(2')}$ и $\Delta^{1(2)}$ в случае синтеза эметина. А. Яхонтов

28948. **Исследование производных берберина и родственных алкалоидов. IV. Тани, Исибаси, Такао, Амако** (Tani Chiaki, Ishibashi Kenichi, Takao Narao, Amako Sachiko), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 3, 326—327 (японск.; рез. англ.)

С целью изучения гипотенсивного действия алкалоидов типа N-метилпроизводных берберина синтезированы: метосульфат N-метилтетрагидропальмитина (основание — I), т. пл. 204—206, тиоцианат I, т. пл. 232—233° (разл.). Протопин (II) восстанавливают $LiAlH_4$ в дигидро-II, т. пл. 152—153°, затем превращают в N-метилтетрагидрокоптизинхлорид (III — хлорид), т. пл. 266— 267° (разл.); затем в этосульфат III, т. пл. 228—229°, и далее в тиоцианат III, т. пл. 263—264°. Из тетрагидроберберрубина (IV) получают метосульфат N-метил-IV, т. пл. 266—269° (разл.), затем тиоцианат N-метил-IV, т. пл. 262—264° (разл.). Из тетрагидроятрорицина (V) получают метосульфат N-метил-V, т. пл. 243° (разл.), и тиоцианат N-метил-V, т. пл. 224° (разл.). Сообщение III см. РЖХим, 1956, 29149. Г. Челпанова

28949. **Исследование алкалоидов Vinca erecta Rgl. et Schmalh. Юнусов С. Ю., Юлдашев П. Х.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 2015—2018

Из корней *Vinca erecta* Rgl. et Schmalh выведены новые алкалоиды: винканин (I), $C_{18}H_{21}NH$ (>N—) (CO), и винканидин (II), $C_{20}H_{24}O_3N_2$. В ИК-спектре I обнаружены полосы, характерные для групп NH (3330 $см^{-1}$) и CO (1740 $см^{-1}$), I и II не содержат $>NCH_3$ и OCH_3-групп. Из надземной части (НЧ) получены I и известный минорин. Из 500 *г* корней получено 3,5 *г* I и 2 *г* бромгидрата II. I, т. пл. 187,5—188° (из CH_3OH), $[\alpha]^{17}D$ —992°, (*c* 1,39; CH_3OH); хлоргидрат, т. пл. 110—111° (из воды), 211—212° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ —932,8° (*c* 1,163; CH_3OH); нитрат, т. пл. 193—194° (разл.; из сп.); бромгидрат, т. пл. 225—227° (из сп.); перхлорат, т. пл. 206—207° (из сп.); пикрат, т. пл. 207—208° (из сп.); йодметилат, т. пл. 280—282° (из CH_3OH); хлоргидрат фенилгидразона, т. пл. 285—286° (из водн. сп.), $[\alpha]^{19}D$ —147,29° (*c* 1,962; CH_3OH); фенилгидразон, т. пл. 188—184°, $[\alpha]^{19}D$ —192,36° (*c* 1,258; CH_3OH); гидразон, т. пл. 240—241°; оксим, т. пл. 110—112° (из эф.). Бромгидрат II, т. пл. 169—170° (из воды), $[\alpha]^{20}D$ —672,8° (*c* 1,556; CH_3OH); II обугливается при 250—280° (из разб. CH_3OH); нитрат, т. пл. 142—142,5° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 175° (из воды); пикрат, т. пл. 220—221° (из сп.) йодметилат, т. пл. 312—315° (из CH_3OH). Отмечено, что корни *Vinca erecta* содержат наибольшее кол-во алкалоидов в период отмирания НЧ. Г. Воробьева

28950. **Самоокисление каротиноидов. II. Механизм образования эпоксидов и фураноксидов каротина и ксантофиллов в процессе самоокисления α- и β-каротинов. Бодя, Никоара, Меча** (Asupra autoxidării carotinoidelor. Nota. II. Mecanismul de formare al epoxizilor şi al furanoid-oxizilor de carotină şi xantofile în procesul de autoxidare al α şi β-carotinei. Bodea C., Nucoară E., Mecea E.), Studii şi cercetări chim., 1957, 5, № 1, 17—25 (рум.; рез. русск., франц.)

В продуктах самоокисления на свету β-каротина (β-I) в ацетоне, подкисленном 0,01 н. H_2SO_4, идентифицированы: его моно- и диэпоксиды (ЭО) и монофураноксид (ФО), криптоксантин и его моно-ЭО и моно-ФО, зеаксантин и его моно-ФО. В этих же условиях из α-I образуются его моно-ФО, вероятно, монооксиα-I и его моно-ФО, ксантофилл (лютеин) и его моно-ФО. Подтверждается следующий механизм образования ЭО и ФО: появившаяся на C(3) или на C(3′) β-иононовых циклов HOO-группа отдает один O-атом на двойные связи еще не окислившихся молекул I или ксантофиллов. Более устойчивы ЭО и ФО, возникшие при присоединении O-атома к двойной связи β-иононового кольца. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 43073. В. Некрасов

28951. **Строение физоксантина. Бодя, Никоара** (Die Konstitution des Physoxanthins. Bodea Cornel, Nicoara Elena), Liebigs Ann. Chem., 1957, 609. № 1-3, 181—185 (нем.)

Строение физоксантина (I) как 3′-окси-α-каротина установлено окислительным расщеплением его $KMnO_4$ в α-8-цитраурин (II). 200 *мг* смеси I и криптоксантина (III), выделенной из чашелистников *Physalis alkekengi* описанным методом (Ber., 1933, 66, 1746) ацетилируют $(CH_3CO)_2O + C_5H_5N$ (60°, 1 час). Реакционную смесь выдерживают 2 часа (~20°), растворяют в петр. эфире и промывают водой. Эфирный р-р ацетата I (IV) и ацетата III (V) хроматографируют на MgO + + кварцевый песок (1 : 2), вымывание производят петр. эфиром + 5%-ным спиртом, затем спиртом. Выделяют 12 *мг* IV, который омыляют 5%-ным спирт. р-ром KOH в I, $[\alpha]^{20}D$ +288° (бзл.), $[\alpha]^{20}D$ +470° (бзл.) С целью выяснить влияние положения OH-группы на направление окислительного расщепления проведено окисление V. Смесь 5 *мг* V в 20 *мл* C_6H_6 и 12,5 *г* $KMnO_4$, 20 *г* Na_2CO_3 в 1 *л* воды перемешивают 1,5 часа, разбавляют 50 *мл* петр. эфира. При хроматографировании

полученных продуктов окисления на MgO + кварцевый песок (вымывание производят петр. эф. + 1%-ным сп.) выделяют ацетат β-8-цитраурина и β-8-каротиналь. Из продуктов окисления **IV** в аналогичных условиях хроматографич. разделением на MgO + кварцевый песок выделяют ацетат **II**. Приведена кривая УФ-спектра **I**. Г. Воробьева

28952. **Строение поликладина, желтого пигмента *Lepidophyllum quadrangulare*. Марини-Беттоло, Кьяварелли, Казинови** (La costituzione della policladina, pigmento giallo del *Lepidophyllum quadrangulare*. Marini-Bettòlo G. B., Chiavarelli Stefano, Casinovi Carlo Giulio), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 10, 1185—1190 (итал.)

На основании изучения некоторых р-ций поликладина (**I**) (Marini-Bettòlo G. B., Ricerca sci., 1948, 18, 627) установлено строение **I** как 4,5′-диокси-3,3′,6,7-тетраметоксифлавона. **I** ацетилируется смесью $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa (кипячение 5 час.) до 4′,5-диацетокси-3,3′,6,7-тетраметоксифлавона, т. пл. 162° (из бзл.). При метилировании **I** избытком $(CH_3)_2SO_4$ в ацетоне в присутствии K_2CO_3 (кипячение 8 час.) образуется 3,5,6,7,3′,4′-гексаметоксифлавон (**II**), т. пл. 142° (из воды), получающийся также при метилировании 3-окси-5,6,7,3′,4′-пентаметоксифлавона (**III**) (Oliverio A., Bargellini G., Gazz. chim. ital., 1948, 78, 372). При щел. расщеплении **II** дает вератровую к-ту. **I** деметилируется смесью HJ (*d* 1,7) и $(CH_3CO)_2O$ (нагревание 45 мин. при 125—130°) в 3,5,6,7,3′,4′-гексаоксифлавон (**IV**), т. пл. 295° (из разб. CH_3COOH) (см. ссылку выше); ацетильное производное, т. пл. 212° (из сп.). Метилирование **I** с помощью CH_2N_2 приводит к 5-окси-3,6,7,3′,4′-пентаметоксифлавону (Row L. R., Seshadri T. A., Proc. Ind. Acad. Sci., 1945, **22A**, 215; 1946, **23A**, 23). При кипячении с $(C_2H_5)_2SO_4$ и K_2CO_3 в ацетоне **I** дает 4′,5-диэтокси-3,6,7,3′-тетраметоксифлавон, т. пл. 176—177° (из разб. сп.), который расщепляется кипящим 20%-ным спирт. KOH до 3-метокси-4-этоксибензойной к-ты. Приведены $\lambda_{макс}$ в УФ-спектре для **I** (дана кривая), **IV** и в ИК-спектре для **I**, **III** и **IV**. С. Завьялов

28953. **Структура витамина B_{12} и продукта его разложения — гексакарбоновой кислоты. Боннет, Канон, Джонсон, Сатерленд, Тодд, Смит** (The structure of vitamin B_{12} and its hexacarboxylic acid degradation product. Bonnet R., Cannon J. R., Johnson A. W., Sutherland J., Todd A. R., Smith E. Lester), Nature, 1955, 176, № 4477, 328—330 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 14677.

28954. **Синтез витамина E. I. Фундаментальное изучение методов синтеза для механического производства α-токоферола. Итикава, Исино, Накамура, Кацуи** (Ichikawa Shinziro, Ishino Yoshi, Nakamura Norioki, Katsui Goichiro), Битамин, Vitamins, 1957, 12, № 6, 538—541 (японск.; рез. англ.)

Изучались различные методы синтеза DL-α-токоферола (**I**). Основной промежуточный продукт 2,5,6-триметил-*n*-гидрохинон (**II**) получен тремя путями: 1) 5-бром-3,6-динитропсевдокумол восстанавливают в диаминосоединение, затем окисляют $FeCl_3$ до 2,5,6-триметил-*n*-бензохинона (псевдокумохинона) (**III**), выход 36%; 2) 2,5,6-триметилфенол (сочетают с *n*-диазобензолсульфокислотой, восстанавливают $SnCl_2$ в 4-амино-2,5,6-триметилфенол) и затем окисляют $FeCl_3$ до **III**, выход 45%; 3) аналогично 3,5,6-триметилфенола получают **III**, выход 39%. **III** с $Na_2S_2O_4$ дает **II**, выход 81%, т. пл. 172°. 15 *г* **II** конденсируют с фитилбромидом, синтезированным из фитола, который получен из так называемой хлорофилловой пасты; получают 10 *г* **I**. Из 5 *г* **III** получают ацетат **I**, выход 4,2 *г*.

Г. Челпанова

28955. **Синтез рацемата саркомицина. Шемякин М. М., Равдель Г. А., Чаман Е. С., Швецов Ю. Б., Виноградова Е. И.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 8, 1007; Chemistry and Industry, 1957, № 40, 1320—1321 (англ.)

Осуществлен синтез рацемата саркомицина $CH_2{=}CC(RR')CH_2{-}C{=}NNHCONH_2$ (**I** R = H, R′ = COH), который вследствие его нестабильности приготовлен в виде семикарбазона. Диэфир $R''HCC(RR')CH_2CH_2C{=}NNHCONH_2$ (**II** R = R′ = $COOC_2H_5$, R″ = CH_3), т. пл. 195—196° (с Br_2 в CCl_4 при 15—20° с последующей обработкой $(C_2H_5)_3N$ образует **I** (R = R′ = $COOC_2H_5$), т. пл. 207—209° (разл.), который присоединением $(CH_3)_2NH$ (100 час., 25°) превращен в **II** [R = R′ = $COOC_2H_5$, R″ = $CH_2N(CH_3)_2$], т. пл. 160—161°. Омыление последнего $Ba(OH)_2$ (36 час., 25°) приводит к **II** [R = R′ = COOH, R″ = $CH_2N(CH_3)_2$], т. пл. выше 200° (разл.), который в хинолине (1 час, 120°) дает **II** [R = COOH, R′ = H, R″ = $CH_2N(CH_3)_2$] (**IIа**), т. пл. выше 200° (разл.). Эфир **IIа** (с CH_2N_2), т. пл. выше 200° (разл.), при кипячении с CH_3J (20 мин.) образует йодметилат (**IIб**), т. пл. 187—188° (разл.); пикрат, т. пл. 160—161°. Омыление **IIб** (10%-ной Na_2CO_3, 15 мин., 60°, затем HJ) дает соответствующую к-ту, т. пл. 176—178° (разл.). При нагревании этой к-ты с 1 н. NaOH (2,35 моля, 4 мин., 95°) с последующим подкислением получен **I** в смеси с семикарбазоном изомерной 2-метилциклопентенон-1-карбоновой-3 к-ты (темнеет выше 200° без плавления). Семициклич. положение двойной связи в **I** доказано озонолизом.

М. Линькова

28956. **Расщепление хлорамфеникола бромом после восстановления нитрогруппы. Аве, Штольман** (Der Abbau des Chloramphenicols mit Brom nach Reduktion der Nitrogruppe. Awe Walther, Stohlmann Hans), Arch. Pharmazie, 1956, 289/61, № 7, 387—393 (нем.)

Показано, что хлорамфеникол (**I**) в зависимости от условий восстановления NO_2-группы реагирует затем при действии $KBrO_3$ + KBr(HCl) с 4 или 6 *экв* Br_2. Высказано предположение, что образование 2,4,6-триброманилина (**II**) происходит тогда, когда NO_2-группа уже восстановилась, а расщепление амидной связи **I** (отщепление $Cl_2CHCOOH$ или CH_3COOH) еще не произошло. В случае длительного восстановления (Zn + HCl), вследствие кислого гидролиза осуществляется полное отщепление Cl_2CHCO-группы, при этом **II** не образуется, что дает возможность применить броматометрич. определение **I** (потребление 4 *экв.* Br_2). При кратковременном нагревании **I** (5—10 мин.) при прочих равных условиях наблюдается образование **II**, кол-во которого возрастает с уменьшением конц-ии к-ты при восстановлении. Особенно пригоден для этих целей быстро действующий $TiCl_3$. При этом расходуется 6 *экв* Br_2. М. Линькова

28957. **О конфигурации асимметрических центров детиобензилпенициллина. Ромео, Ди-Майо** (Sulla configurazione dei centri di asimmetria della detiobenzilpenicillina. Romeo Aurelio, Di Maio Giorgio), Ann. chimica, 1957, 47, № 6, 675-683 (итал.)

Исходя из D-серина (**I**), осуществлен синтез N-[(2′) фенилэтиламино-2-пропанол-3]-валинола (**II**), который оказался идентичным продукту восстановления посредством $LiAlH_4$ метилового эфира (МЭ) детиобензилпенициллина (см. РЖХим, 1958, 14683). Таким образом показано, что асимметрич. центр в пропионильном остатке детиобензилпенициллина имеет L-конфигурацию. К смеси 6,6 *г* NaOH в 140 *мл* воды, 5,5 *г* NaCl и 5 *г* **I** при —5° добавляют 6,7 *мл* $C_6H_5CH_2COCl$, перемешивают 1 час при —5°, прибавляют 14,6 *мл* конц. HCl в 80 *мл* воды при т-ре

< 0°, получают N-фенилацетил-D-серин (III) в виде III·$^1/_2H_2O$, т. пл. 74—75° (из воды). К 0,78 г N-фенилацетил-D-серилгидразида в 9,1 мл 0,5 н. HCl при 0° прибавляют 0,24 г $NaNO_2$ в 3,5 мл воды, образовавшийся азид извлекают этилацетатом и на холоду смешивают с 0,46 г МЭ D-валина в 1,5 мл этилацетата, выдерживают 0,5 часа на холоду и 24 часа при 20°, получают МЭ N-(N′-фенилацетил-D-серил)-D-валина (IV), т. пл. 95—98°. К 1,5 г $LiAlH_4$ в 8 мл тетрагидрофурана (V) добавляют 0,5 г IV в 12 мл V, выдерживают 1 час на холоду, затем кипятят 2 часа, после удаления примесей кетонов 2,4-динитрофенилгидразином выделяют II, который очищают перегонкой при 180° (баня)/0,1 мм; хлоргидрат, т. пл. 163—165° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{25}D - 4°$ (*c* 1; CH_3OH). К 0,45 г $LiAlH_4$ в 10 мл эфира прибавляют 0,35 г диметилового эфира D-γ-детиобензилпенициллиновой к-ты (РЖХим, 1957, 51410) в 18 мл эфира, выдерживают 1 час на холоду, кипятят 4 часа, получают 0,17 г диастереомера II, который очищают перегонкой при 170° (баня)/0,1 мм; хлоргидрат, т. пл. 166—167° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{25}D + 6°$ (*c* 1; CH_3OH). Приведена кривая ИК-спектра II. С. Завьялов

28958. **Изучение террамицина и родственных соединений. VI. Раскрытие цикла инданона. Хории, Тамура, Танака, Какэми** (Horii Len-ichi, Tamura Yasumitsu, Tahaka Kunihiko, Kakemi Hideo), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 5, 527-530 (японск.; рез. англ.)

10 г 2-бром-3-метил-1-инданона (I) в 100 мл спирта и 11 г KCN в 30 мл воды кипятят 30 мин., разбавляют 2 объемами воды, промывают эфиром, подкисляют HCl (к-та), экстрагируют $CHCl_3$, обрабатывают активированным углем, встряхивают с 5%-ным р-ром NaOH, щел. слой подкисляют HCl (к-та), экстрагируют эфиром, выделяют 2,5 г 2-цианопроизводного I (II), т. кип. 162—164° (4 мм). К 15 г 5-метокси-3-метил-1-инданона (III) в 250 мл эфира при 10° прибавляют по каплям 4.8 мл Br_2, перемешивают 3 часа, промывают водой, сушат $CaCl_2$, отгоняют эфир, получают 21 г масла. 19 г масла, 48 г KCN в 480 мл спирта и 180 мл воды дают 7,5 г 2-цианпроизводного III (IV), т. кип. 160—201°/3 мм. К CH_3ONa (из 3,15 г Na и 42,5 мл CH_3OH), 8,2 мл $HCOOCH_3$ и 65 мл C_6H_6 прибавляют 10 г 3-метил-1-инданона (V) в 180 мл C_6H_6, перемешивают 4 часа в токе азота, оставляют на 12 час., промывают водой, подкисляют HCl (к-та), осадок отфильтровывают, получают 10 г 2-формильного производного V (VI), т. пл. 98—99°. Аналогично CH_3ONa (4,3 г Na и 57,8 мл CH_3OH), 11 г $HCOOCH_3$ и 16,2 г III дают 19 г 2-формильного производного III (VII), т. пл. 141—142°. 7 г VI в 120 мл CH_3COOH обрабатывают 3,13 г $NH_2OH \cdot HCl$, перемешивают 24 часа, получают 6,2 г гидроксиламина N,N-*бис*-(3-метил-1-оксо-2-инданилиденметила) (VIII), т. пл. 182—183° (разл.; из C_5H_5N). Аналогично 10 г VII дают 8,8 г гидроксиламина N,N-*бис*-(5-метокси-3-метил-1-оксо-2-инданилиденметила) (IX), т. пл. 189—190° (разл.). 7,4 г V и 12 г $CO(OC_2H_5)_2$ в 80 мл C_6H_6 прибавляют к 2 г K в 20 мл C_6H_6, нагревают до 60°, выливают в ледяную воду, экстрагируют эфиром, получают 2,5 г 2-карбэтоксипроизводного V (X), т. кип. 88—89°/0,05 мм; семикарбазон, т. пл. 139—140°. 4 г II и 600 мл 5% KOH кипятят 50 час., подкисляют HCl (к-та), экстрагируют $CH_3COOC_2H_5$, обрабатывают насыщ. р-ром $NaHCO_3$, подкисляют HCl (к-та), получают 4,1 г 2-$HOOCC_6H_4CH(CH_3)CH_2COOH$ (XI), т. пл. 148,5—150,5° (из воды). 6 г VIII и 1,05 г $NH_2OH \cdot HCl$ в 1020 мл 2%-ного NaOH кипятят 48 час., подкисляют HCl (к-та), экстрагируют эфиром, обрабатывают 5%-ным р-ром $NaHCO_3$, подкисляют, выделяют 2 г XI. 1,8 г X и 150 мл 10%-ного р-ра KOH кипятят 25 час., промывают эфиром, щел. слой подкисляют HCl (к-та), экстрагируют эфиром, обрабатывают р-ром $NaHCO_3$, подкисляют HCl (к-та), получают 0,4 г XI. В тех же условиях из 7 г IV получают 6,5 г 2,5-$HOOC(CH_3O)C_6H_3CH(CH_3)CH_2COOH$ (XII), т. пл. 168—169° (из воды). 6 г IX и $NH_2OH \cdot HCl$ дают 2,8 г XII. К 5 г V прибавляют по каплям NaOBr (из 37,6 г NaOH в 160 мл воды и 12 мл Br_2), перемешивают 2 часа при 24—25°, обрабатывают $NaHSO_3$, экстрагируют эфиром, получают 2,5 г 2,2-дибромпроизводного V (XIII), т. пл. 55—57° (из петр. эф.). Щел. слой подкисляют конц. HCl, экстрагируют эфиром, обрабатывают насыщ. р-ром $NaHCO_3$, подкисляют HCl (к-та) получают 2,9 г 2-$HOOCC_6H_4CH(CH_3)COOH$ (XIV), т. пл. 147—149° (из воды). В выше описанных условиях 5 г V, 11,8 г NaOH, 77.8 мл воды и 6 мл Br_2 дают 4,5 г XIII и 2,2 г XIV. 2 г XIII, 3,7 г NaOH, 15,6 мл воды, 1,2 мг Br_2 перемешивают 4 часа при 55°, обрабатывают, как описано выше, получают 0,15 г XIV. 3 г III, 18,8 г NaOH, 80 мл воды, 6 мл Br_2 выдерживают 2 часа при 50°, получают 0,9 г 2,2-дибромпроизводного III (XVa), т. пл. 86—87°, и 0,35 г 2,5-$HOOC(CH_3O)C_6H_3CHCH_3COOH$ (XV), т. пл. 156—159° (из воды). XV с половинным кол-вом NaOBr дает 2,9 г XVa. 3 г 1-инданона, 25,1 г NaOH, 107 мл воды, 8 мл Br_2 при 40—45° образуют 1 г 2,2-дибром-1-инданона, т. пл. 132°, и 0,5 г 2-$HOOCC_6H_4CH_2COOH$, т. пл. 175°. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 25310.

Chem. Abstrs, 1957, **51**, № 1, 329. K. Kitsuta

28959. **Изучение террамицина и родственных соединений. VII. Синтез 4-карбокси-3-метилинданонуксусной-2 кислоты (деокситеррациновой кислоты). Хории, Тамура,Ниномия, Кугита** (Horii Zen-ichi, Tamura Yasumitsu, Ninomiya Ichiya, Kugita Hiroshi), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 6, 736—738 (японск.; рез. англ.)

4,1 г *o*-$ROOCC_6H_4CHCH_3CH_2COOR$ (I, R = H) (Ia) в 65 мл спирта и 0,8 мл конц. H_2SO_4 кипятят 16 час., получают 4,1 г I, R = C_2H_5 (II), т. кип. 162—163°/7 мм. 8 г II, 180 мл полифосфорной к-ты (III) нагревают 3 часа при 100°, выливают в ледяную воду, экстрагируют эфиром, промывают насыщ. р-ром $NaHCO_3$, получают 2,6 г 4-карбэтокси-3-метил-1-инданон (IV), т. кип. 161—164°/6 мм; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 224—225,5°. Р-р $NaHCO_3$ подкисляют HCl (к-та), получают 4-COOH-аналог IV (V), т. пл. 178—182°. 1 г Ia, 1,20 г III нагревают 35 мин. при 150—155°, выливают в ледяную воду, экстрагируют эфиром, промывают насыщ. р-ром $NaHCO_3$, подкисляют HCl (к-та), получают 0,28 г V, т. пл. 178—182°. 1,7 г V, 50 мл спирта, 0,5 мл конц. H_2SO_4 кипятят 15 час., получают 1 г IV, т. кип. 150—151°/4 мм. 0,9 г IV в 100 мл эфира при 10° обрабатывают 0,25 г Br_2, смесь выливают в ледяную воду, промывают р-ром $NaHCO_3$, получают 1,3 г 2-бромпроизводного IV (VI), т. пл. 86—87° (из петр. эф.). 1,1 г VI, 20 мл C_6H_6 и Na-малоновый эфир (из 1,7 г $CH_2(COOC_2H_5)_2$, 0,14 г Na, 20 мл C_6H_6 и 0,1 мл спирта) кипятят 11 час., продукт промывают водой, выделяют 0,8 г диэтилового эфира 4-карбэтокси-3-метил-1-инданон-2-малоновой к-ты (VII), т. кип. 182—185°/1 мм. 0,8 г VII, 15 мл спирта и 0,7 г KOH кипятят 50 мин., отгоняют спирт, остаток выливают в воду, экстрагируют эфиром, щел. р-р подкисляют 10%-ной HCl (к-та) при 0°, экстрагируют эфиром, получают 0,5 г 4-карбокси-3-метил-1-инданонмалоновой-2 к-ты (VIII), т. пл. 176—177° (разл.; из ацетона-бзл.). 0,5 г VIII нагревают до 190°, получают 120 мг 4-карбокси-3-метил-1-инданонуксусной-2 к-ты, т. пл. 186—188° (из $CH_3COOC_2H_5$-петр. эф.).

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 1, 330. K. Kitsuta

28960. **Изучение террамицина и родственных соединений. VIII. Синтез террациновой кислоты. Тамура** (Tamura Yasumitsu), Якугаку дзасси,

J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 6, 739—742 (японск.; рез. англ.)

К CH_3ONa (из 3 *г* Na и 40 *мл* CH_3OH), 10 *г* $HCOOCH_3$ и 65 *мл* C_6H_6 в атмосфере азота прибавляют по каплям 10 *г* 7-метокси-3-метил-1-инданон (I) в 60 *мл* C_6H_6, выдерживают 2 часа при 0°, перемешивают 6 час. при охлаждении водой, фильтруют, р-р выливают в разб. HCl, фильтруют, получают 2-формильное производное I (II), т. пл. 120—122° (разл.; из бзл.). 4,2 *г* II в 60 *мл* CH_3COOH смешивают с 1,8 *г* $NH_2OH \cdot HCl$, выдерживают 20 час., получают 4,2 *г* гидроксиламина N,N-*бис*-(7-метокси-3-метил-1-оксо-2-инданилиденметила) (III), т. пл. 151—155° (разл.). 3 *г* III, 0,6 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 500 *мл* 2%-ной NaOH кипятят 50 час., фильтруют, р-р подкисляют HCl (к-та), экстрагируют $CH_3COOC_2H_5$, обрабатывают 5%-ным р-ром $NaHCO_3$, подкисляют HCl (к-та), получают 1 *г* 2,3-$ROOC(CH_3O)C_6H_3CHCH_3$-CH_2COOR' (IV), R = R' = H (V), т. пл. 160—161,5° (из воды). 4,6 *г* IV, 150 *мл* эфира и эфирный р-р CH_2N_2 оставляют на 12 час., промывают 5%-ным р-ром $NaHCO_3$, выделяют 4,1 *г* IV, R = R' = CH_3 (VI), т. кип. 158—160°/1 *мм*. 4,5 *г* VI, 70 *мл* CH_3OH и 17 *мл* 1 н. NaOH кипятят 9 час., CH_3OH отгоняют, остаток выливают в воду, встряхивают с эфиром, водн. р-р подкисляют HCl (к-та), экстрагируют эфиром, получают 3 *г* IV (R = CH_3, R' = H) (VII), т. пл. 114,5—116° (из бзл.-петр. эф.). 40 *мл* 89%-ной H_3PO_4, 60 *г* P_2O_5 нагревают (3 часа, 100°), прибавляют 3,5 *г* VI нагревают (3 часа, 100°), выливают в воду, экстрагируют эфиром, промывают насыщ. р-ром $NaHCO_3$, получают 1,3 *г* 4-карбометокси-5-метокси-3-метил-1-инданона (VIII), т. кип. 135—165°/2 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон VIII, т. пл. 238—239°. 3 *г* VII и полифосфорная к-та в таких же условиях дают 2,1 *г* VIII, промывание р-ром $NaHCO_3$, экстрагирование эфиром дает 0,5 *г* 4-COOH-аналога VIII, т. пл. 139—140°. К 2,2 *г* VIII в 200 *мл* эфира при 5—10° прибавляют по каплям 1,5 *г* Br_2, перемешивают 3 часа, промывают водой, сушат, выделяют 1,6 *г* 2-бромпроизводного VIII (IX), т. пл. 113,5—114° (из петр. эф.). 1,4 *г* IX, Na-малоновый эфир (из 1,4 *г* $CH_2(COOC_2H_5)_2$, 0,13 *г* Na, 20 *мл* C_6H_6 и 0,25 *мл* спирта) кипятят 20 час., смесь промывают водой, 5%-ной HCl, р-ритель отгоняют, остаток промывают петр. эфиром, получают 1 *г* диэтилового эфира 4-карбометокси-5-метокси-3-метил-1-инданонмалоновой-2 к-ты (X), т. кип. 201—203°/0,5 *мм*. 0,9 *г* X, 1 *г* KOH и 10 *мл* CH_3OH кипятят 1,5 часа, CH_3OH отгоняют, остаток растворяют в 30 *мл* воды, промывают эфиром, подкисляют HCl (к-та), экстрагируют $CH_3COOC_2H_5$, получают 0,3 *г* 4-карбокси-5-метокси-3-метил-1-инданонмалоновой-2 к-ты (XI), т. пл. 180—181°. XI при 189—190° дает 4-карбокси-5-метокси-3-метил-1-инданонуксусную-2 к-ту (метиловый эфир террациновой к-ты) (XII) $C_{14}H_{14}O_6 \cdot H_2O$, т. пл. 174—178°. 340 *мг* XII, 25 *мл* $C_6H_5NO_2$ и 0,7 *г* $AlCl_3$ нагревают 3 часа при 100°, смесь при 0° выливают в 200 *мл* 2%-ной HCl (к-та), экстрагируют $CH_3COOC_2H_5$, встряхивают с насыщ. р-ром $NaHCO_3$, подкисляют HCl (к-та), экстрагируют $CH_3COOC_2H_5$, получают 305 *мг* 4-карбокси-5-окси-3-метил-1-инданонуксусной-2 к-ты (террациновой к-ты), т. пл. 233—234° (разл.).

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 1, 330. K. Kitsuta

28961. **Изучение террамицина и родственных соединений. IX. Синтез 3-(о-карбоксифенил)-масляной кислоты. Хорин, Ниномия, Тамура** (Studies on terramycin and related compounds. IX. Synthesis of 3-(*o*-carboxyphenyl) butyric acid via the Reformatsky reaction. Horii Zenichi, Ninomiya Ichiya, Tamura Yasumitsu), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 1, 6—10 (англ.)

При помощи р-ции Реформатского из 2-$CH_3COC_6H_4$-$COOC_2H_5$ (I) и $BrCH_2COOC_2H_5$ (II) через этиловый эфир 3-метилфталидил-3-уксусной к-ты (III, IV к-та) и 2-$HOOCC_6H_4C(CH_3)=CHCOOH$ (V) получают 2-$HOOCC_6H_4CH(CH_3)CH_2COOH$ (VI). Строение III и V подтверждено хим. свойствами и УФ- и ИК-спектрами. Проведение р-ции Реформатского с 2-$CH_3COC_6H_4$-$COOCH_3$ (VII) вместо I или с 2-$CHOC_6H_4COOC_2H_5$ (VIII) приводит к метиловому эфиру IV (IX) или этиловому эфиру фталидил-3-уксусной к-ты (X, XI к-та) соответственно. К 12 *г* активированной Zn-пыли и 1,5 *г* порошка Cu постепенно прибавляют смесь 15 *г* I, 22 *г* II и 120 *мл* сухого C_6H_6 (после прибавления небольшого кол-ва смеси нагревают до начала р-ции), поддерживая кипение реакционной массы, размешивают 4 часа, по охлаждении разлагают 20%-ной H_2SO_4, водн. слой экстрагируют небольшим кол-вом C_6H_6, из бензольных р-ров выделяют III, выход 59%, т. кип. 173—173,5°/2,5 *мм*, 196—198°/9 *мм*; III не изменяется при нагревании с $POCl_3$ 2 часа. 6,3 *г* III и 100 *мл* 20%-ного NaOH кипятят 5 час., экстрагируют эфиром, подкисляют при охлаждении льдом, получают V, выход 72%, т. пл. 150—151° (из этилацетата). V некоторое время нагревают при 160°, по охлаждении получают IV, т. пл. 83,5—85°. 2 *г* V в 60 *мл* 10%-ного NaOH нагревают при 90°, за 90 мин. прибавляют небольшими порциями сплав Ni(Al), нагревают еще 1 час, осадок промывают водой, водн. р-ры подкисляют конц. HCl, получают VI, выход 95%, т. пл. 147,5—149,5° (из воды). Проведением р-ции Реформатского с VII (полученным из 2-$CH_3COC_6H_4COOH$ и CH_3OH в присутствии конц. H_2SO_4, т. кип. 154—156°/16,5 *мм*) получают IX, выход 63%, т. кип. 168—169°/2 *мм*. Аналогично из VIII (т. кип. 162—165°/17 *мм*, т. пл. 66—68°) получают X, выход 61%, т. кип. 172—175°/2 *мм*, т. пл. 73,5—75° (из этилацетата + бзн.). Приведены УФ-спектры III, IV, V, XI, метилового эфира XI, и 2-$HOOCC_6H_4CH$-$CHCOOH$ (XII), ИК-спектры III, V, X и XII.

В. Скородумов

28962. **Выделение и химическое строение трегалозамина, нового аминосахара — продукта стрептомицета. Аркамоне, Бициоли** (Isolamento e costituzione chimica della trealosamina, nuovo amminozucchero prodotto da uno streptomicete. Arcamone Federico, Bizioli Franco), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 7-8, 896—902 (итал.)

Из фильтрата культуры брожения *Streptomyces* выделен новый аминосахар — трегалозамин (I), представляющий собой (по данным идентификации продуктов кислотного гидролиза, результатов р-ции с $NaJO_4$ и измерения уд. вращения I и его производных) α- -глюкопиранозидо-2-дезокси-2-амино-α D-глюкопиранозид и обладающий умеренным антибиотич. действием in vitro. Получены: хлоргидрат I, $[\alpha]^{25}D$ +176° (*с* 2; вода); октаацетил-I, моногидрат, т. пл. 93—102° (из воды), $[\alpha]D$ +163,5° (хлф.); салицилиден-I, т. пл. 220° (разл.; из CH_3OH). I является первым природным олигосахаридом, содержащим свободную аминогруппу.

Л. Песин

28963. **Химия неомицина. I. Частичная структура для необиозаминов В и С. II. Пентозная половина. Райнхарт, Ву, Аргуделис, Гисбрехт** (Chemistry of the neomycins. I. A partial structure for neobiosamines B and C. II. The pentose moiety. Rinehart Kenneth L., Jr, Woo Peter W. K., Argoudelis Alexander D., Giesbrecht Astrea M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4567—4568 (англ.)

I. Показано, что необиозамин ($C_{11}H_{22}N_2O_8$) (I) обоих антибиотиков неомицина (II) В и С состоит из диаминогексозидопентозы. Метанолиз II С приводит к неамину и метилнеобиозаминиду С (III). Хроматографированием (ХФ) III выделены его аномерные α- и β-глюкозиды ($C_{11}H_{21}N_2O_7(OCH_3)$), метил-N,N'-дибензоилнеобиозаминид С (IV), т. пл. 250—252°. Гидролиз каж-

дого α- и β-аномера ($[\alpha]^{25}D$ +113° и $[\alpha]^{25}D$ +61° соответственно) разб. HCl приводит к I C (с идентичной величиной мутаротации $[\alpha]^{25}D$ +104°), который дает на бумаге одно пятно (R_f 0,227, *трет*-$C_4H_9OH : CH_3COOH$: вода, 2 : 1 : 1). Аналогичные результаты получены для I B. Оба α- и β-аномеры ($[\alpha]^{25}D$ +13° и $[\alpha]^{25}D$ −17° соответственно) III B гидролизуются до постоянного вращения ($[\alpha]^{25}D$ +33°) и дают одно пятно на бумаге (R_f 0,251).

II. Приведены доказательства, что пентоза, являющаяся составной частью I B и C является D **рибозой.** При гидролизе IV разб. HCl после тщательной очистки частичным переосаждением на ионообменных смолах и ХФ выделена -рибоза (цветная проба, вращение и ХФ на бумаге). При гидролизе IV B получены аналогичные результаты. На основании приведенных данных предложена частичная ф-ла для I B и C, метилнеобиозаминидов B и C и II B и C: $ROC_5H_6(OH)_2OC_6H_7O(OH)_2(NH_2)_2$, где R = H, CH_3 и $C_{12}H_{25}N_4O_5$ (неамин) соответственно. М. Линькова

28964. **Гидрогенолиз. VIII. Идентичность ориентомицина с циклосерином (оксамицином, PA-94). Мицуи, Имаидзуми** (Mitui Sekio, Imaizumi Shin), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 6, 812—814 (японск.)

Идентичность ориентомицина (I) с циклосерином доказана одинаковыми т-рами плавления N-ацетата, N,O-диацетата (II) и фенилизоцианата, полученными из различных образцов, а также тем, что при гидрогенолизе I дает амид D-серина (III), а II альдегид серина. Гидрируют 1 *г* I в 40 *мл* воды над 1 *г* скелетного Ni при повышенной т-ре и давлении 1 час. Получают III. Аналогично, но 3 часа, гидрируют II. Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 54402. Н. Швецов

28965. **Синтез L-4-амино-3-изоксазолидинона, не природного стереоизомера циклосерина и его антибиотическая активность. Смрт, Беранек, Зихер, Шкода, Хесс, Шорм** (Synthesis of L-4-Amino-3-isoxazolidinone, the unnatural stereoisomer of cycloserine and its antibiotic activity. Smrt J., Beránek J., Sicher J., Skoda J., Hess V. F., Sorm F.), Experientia, 1957, 13, № 7, 291 (англ.; рез. нем.)

Описан прямой синтез L- и D-циклосерина $CONHOCH_2CHNH_2$ I из L-и D-серина (II). Хлоргидрат II при действии трифенилметилхлорида + $N(C_2H_5)_3$ и последующим нагреванием с CH_3SO_2Cl дает $(C_6H_5)_3$-$CNCH_2CHCOOCH_3$ (III), выход 80%, который при обработке $NH_2OH + CH_3ONa$ переходит в $(C_6H_5)_3$-$CNCH_2CHCONHOH$ (IV), выход 95%. **IV** расщепляется HCl с образованием $ClCH_2CH(NH_2 \cdot HCl)CONHOH$ (**V**), выход 80%, последний при действии церолита FF дает **I**, выход 50%. I, L-, т. пл. 153—154°, $[\alpha]^{20}D$ −114,5° (*c* 0,9; вода); L-, т. пл. 152—153°, $[\alpha]^{20}D$ +115° (*c* 1; вода); III, L-, т. пл. 123=125°, $[\alpha]D$—94,2° (*c* 1; хлф); D-, т. пл. 123—124°, $[\alpha]^{20}D$ + 95,0° (*c* 2; хлф); IV, L-, т. пл. 164°, $[\alpha]^{20}D$ − 101,8° (*c* 1,6; хлф); D-, т. пл. 163°, $[\alpha]^{20}D$ + 102,0° (*c* 2,6; хлф); **V**, L-, т. пл. 190—194°, $[\alpha]^{20}D$ −14,1° (*c* 2; CH_3OH). D-, т. пл. 191—193°, $[\alpha^{20}D$ + 14,2° (*c* 2; CH_3OH). Показано, что DL-I задерживает рост *Escherichia coli* B. более сильно, чем D- и L-формы. Это первый случай синергизма между стереоизомерными формами антибиотика М. Линькова

28966. **Первоначальное исследование строения нового антибиотика, конгоцидина. Жюлиа, Жозеф** (Premières études sur la structure chimique d'un nouvel antibiotique, la congocidine. Julia Marc, Joseph Nicole, m-lle), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 14, 961—964 (франц.)

При ступенчатом щел. гидролизе конгоцидина (I), для которого авторы предлагают ф-лу $C_{18}H_{26}N_{10}O_3$, сначала образуется основание $C_{15}H_{20}N_6O_3$ (II) (т. пл. 263° (из разб. сп.); пикрат, т. пл. 242°; бензоат, т. пл. 265°), иминогидантоин и NH_3, затем II дает NH_3 и амфотерное соединение $C_{15}H_{19}N_5O_4$ (III) [т. пл. 167° (из воды); пикрат, т. пл. 250°], из III в свою очередь образуется β-аланин и амфотерное соединение $C_{12}H_{14}N_4O_3$ (IV); сульфат (с $2H_2O$), т. пл. 240°. Выход во всех случаях почти колич. При глубоком кислом гидролизе I, II и III дают в числе прочих продуктов монометиламин, саркозин и CO_2. I является сильным двукислотным основанием, не содержит ангидридных сложноэфирных CH_3O-, CH_3C- и активных CO-групп, но содержит группы NCH_3. Соли I весьма гигроскопичны; т-ры плавления определены мгновенным нагреванием в блоке и выражены недостаточно резко: дихлоргидрат I (осаждение водн. р-ров ацетоном, высушивание над P_2O_5/0,5 *мм* (20°), кристаллизуется с 2,5 H_2O) 228°; сульфат (с 2,5 H_2O) 288° (из воды); гелиантат, 224° (из сп.); пикрат, 273° (из сп.). Свойства I близки к свойствам «нетропсина», последние исследования которого привели к одинаковой с I суммарной ф-ле (РЖХим, 1957, 8221). Приведены спектроскопич. данные (УФ-спектры), значение p*K* и цветные р-ции I, II, III и IV. Р. Топштейн

28967. **Внутрикомплексные соединения металлов с N-*бис*-(2-хлорэтил)-аминокислотами. Исидатэ, Ханаки** (Ishidate Morizo, Hanaki Akira), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 6, 634—640 (японск.; рез. англ.)

Сравнивалась способность образования внутрикомплексных соединений (ВКС) с металлами у N-*бис*-(2-хлорэтил)-глицина (I) и -аланина (II), являющихся цитотоксич. средствами, с аналогичными соединениями N-*бис*-(2-оксиэтил)-глицина, саркозина и глицина. Установлено, что I и II образуют ВКС только с Cu (III, IV соответственно). Определены константы стойкости: lg *K* для III 4,90, для IV 4,30, lg K_2 для III 3,30, для IV 3,02 (много слабее, чем у остальных сравниваемых аминокислот). Установлено, что скорость выделения хлора у ВКС является величиной того же порядка, что и у свободных аминокислот. Из полученных результатов следует, что ВКС Cu с N-*бис*-(2-хлорэтил)-аминокислотами нестойки и при гидролизе легко переходят в более стойкие ВКС N-*бис*-(2-оксиэтил)-аминокислот. Г. Челпанова

28968. **Образование кристаллических продуктов при перегруппировке Амадори из производных аминокислот. Михель, Фровейн** (Synthese kristalliner Amadori — Derivate von Aminosäuren. Micheel F., Frowein A.), Angew. Chem., 1957, 69, № 17, 562 (нем.)

4,6-бензилиден-D-глюкоза конденсируется с изопропиловым эфиром глицина в изопропиловый эфир (4,6-бензилиден)-N-D-глюкозилглицина (I), т. пл. 98°, $[\alpha]^{23}D$ −66° (в пиридине). Перегруппировкой Амадори в присутствии щавелевой к-ты из I получен оксалат изопропилового эфира 1-дезокси-1-(2-карбоксиизопропилэтиламино)-D-фруктозы, т. пл. 132°, $[\alpha]^{23}D$ −38° (пиридин-вода), из которой при действии эквивалентного кол-ва NaOH получен изопропиловый эфир 1-дезокси-1-(2-карбоксиизопропилэтиламино)- D -фруктозы, т. пл. 115°, $[\alpha]^{23}D$ −69,5° (пиридин). В. Светлаева

28969. **Об активированных эфирах. VIII. Новый метод получения ариловых эфиров карбоновых кислот. Изелин, Риттель, Зибер, Швицер** (Neue Methoden zur Herstellung von Carbonsäure-arylestern. Über aktivierte Ester VIII. Iselin B., Rittel W., Sieber P., Schwyzer R.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 2, 373—387 (нем.; рез. англ.)

Карбоновые к-ты гладко этерифицируются диарил-

или (несколько медленнее) смешанными арилалкилсульфитами в присутствии C_5H_5N или других органич. оснований, причем в последнем случае, как и в первом, получаются только ариловые эфиры к-т. Триарил- и алкилдиарилфосфиты реагируют аналогично. Могут применяться также смешанные триарилфосфиты, но в этом случае выход эфиров снижается. Этим путем синтезированы эфиры карбобензоксиглицина $C_6H_5CH_2OCONHCH_2COOR$ [**Iа** $R = C_6H_5$, **б** $R = \alpha\text{-}C_{10}H_7$, **в** $R = \beta\text{-}C_{10}H_7$, **г** $R = n\text{-}CH_3OCOC_6H_4$, **д** $R = o\text{-}CH_3OCOC_6H_4$, **е** $R = n\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4$, **ж** $R = n\text{-}CNC_6H_4$, **з** $R = n\text{-}CH_3SO_2C_6H_4$, **и** $R = n\text{-}NO_2C_6H_4$], эфиры бензоилглицина $C_6H_5CONHCH_2COOR$ (**II а** $R = C_6H_5$, **б** $R = \alpha\text{-}C_{10}H_7$, **в** $R = \beta\text{-}C_{10}H_7$, **г** $R\text{-}n\text{-}CH_3OCOC_6H_4$, **д** $R = n\text{-}CNC_6H_4$, **е** $R = n\text{-}CH_3SO_2C_6H_4$) и эфиры $RCOOR'$ [**III а** $R = n\text{-}BrC_6H_4$, $R' = C_6H_5$; **б** $R = 1,2\text{-}C_6H_4(CO)_2NCH_2$ (фталимидометил), $R' = C_6H_5$; **в** $R = (C_6H_5)_3CNHCH_2$, $R' = \alpha\text{-}C_{10}H_7$; **г** $R = C_6H_5CH_2$, $R' = \beta\text{-}C_{10}H_7$; **д** $R = C_6H_5$, $R' = 2,6\text{-}CH_3OC_6H_3$; **е** $R = o\text{-}HOC_6H_4$, $R' = n\text{-}NO_2C_6H_4$], ди-α-нафтиловый эфир щавелевой к-ты (**IV**) и *n*-нитрофениловые эфиры карбобензокси-L-валина (**V**), карбобензокси-L-лейцина (**VI**), карбобензоксиглицилглицина (**VII**), N-карбобензокси-S-бензил-L-цистеина (**VIII**), N-карбобензокси-L-лейцил-D-фенилаланина (**IX**) и *n*-цианфенилового эфира N-карбобензокси-L-лейцил-D-фенилаланина (**X**). Исходные сульфиты ROSOOR [**XI а** $R = C_6H_5$, **б** $R = \alpha\text{-}C_{10}H_7$, **в** $R = \beta\text{-}C_{10}H_7$, **г** $R = 2,6\text{-}CH_3OC_6H_3$, **д** $R = o\text{-}CH_3OCOC_6H_4$, **е** $R = n\text{-}CH_3OCOC_6H_4$, **ж** $R = n\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4$, **з** $R = n\text{-}NCC_6H_4$, **и** $R = n\text{-}CH_3SO_2C_6H_4$, **к** $R = n\text{-}NO_2C_6H_4$], $C_6H_5OSOOC_6H_5NO_2\text{-}n$ (**XII**) и $C_2H_5OSOOC_6H_5NO_2\text{-}n$ (**XIII**); триарилфосфиты $P(OR)_3$ [**XIV а** $R = C_6H_5$, **б** $R = \alpha\text{-}C_{10}H_7$, **в** $R = \beta\text{-}C_{10}H_7$, **г** $R = n\text{-}CH_3OCOC_6H_4$, **д** $R = n\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4$, **е** $R = n\text{-}CNC_6H_4$, **ж** $R = n\text{-}CH_3SO_2C_6H_4$, **з** $R = n\text{-}NO_2C_6H_4$], $C_6H_5OP \times (OC_6H_4NO_2\text{-}n)_2$ (**XV**), $C_2H_5OP(OC_6H_4NO_2\text{-}n)_2$ (**XVI**) и $n\text{-}NO_2C_6H_4OPOC_6H_4O\text{-}1,2$ (**XVII**) получены взаимодействием соответствующих фенолов с $SOCl_2$, $ROSOCl$, PCl_3 или $ROPCl_2$ в присутствии C_5H_5N или $N(C_2H_5)_3$. Обсужден ионный механизм описанных р-ций. К 0,029 моля $n\text{-}CH_3SO_2C_6H_4OH$ и 14,6 моля $SOCl_2$ в 25 *мл* тетрагидрофурана (**XVIII**) приливают по каплям 0,035 моля $N(C_2H_5)_3$ в 15 *мл* **XVIII** и через 1 час отделяют **XIи**, выход 51%, т. пл. 146—149°. Аналогично получают (указаны в-во, т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С): **XIа**, 172—174/11; **XIб**, 90—92 (из эф.); **XIв**, 78—79 (из сп.); **XIг**, 97—99 (из сп.); **XIд**, 181—183/0,07; **XIе**, 90 (разл.); **XIж**, 58 (из сп.); **XIз**, 97 (разл.), **XIк**, 98—100 (из ацетона-эф.). К 0,02 моля $n\text{-}NO_2C_6H_4OH$ в 20 *мл* эфира добавляют при 0° 0,02 моля C_2H_5OSOCl или C_6H_5OSOCl, приливают по каплям 0,02 моля $N(C_2H_5)_3$ в 5 *мл* эфира и выделяют **XIII**, выход 61%, т. пл. 32—33° (из эф.-петр. эф.), или **XII**, т. пл. 42—43° (из эф.-петр. эф.). К р-ру 0,05 моля $n\text{-}NO_2C_6H_4OH$ в 4 *мл* C_5H_5N и 75 *мл* эфира приливают при 0° 0,025 моля $C_2H_5OPCl_2$ в 10 *мл* эфира, через 15 мин. фильтруют, р-р концентрируют, разбавляют петр. эфиром и отделяют **XVI**, выход 35%, т. пл. 64—65° (из эф.-петр. эф.). Аналогично получают (указаны в-во, т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С): **XIVа**, 129—130/0,01; **XIVб**, 91; **XIVв**, 97; **XIVг** (неочищ.) —; **XIVд**, 71 (из CH_3OH); **XIVе**, 129—130 (из бзл.-петр. эф.); **XIVж**, 185—188 (из $CH_3OH = HCON(CH_3)_2$); **XIVз**, 170—171 (из толуола); **XV**, 85—86 (из эф.); **XVII**, 62—64 (из эф.-петр. эф.). Смесь 2,4 ммоля карбобензоксиглицина (**XIX**), 3,1 ммоля **XIи** и 3 *мл* C_5H_5N оставляют на 2,5 часа при 20°, вливают в 0,1 *л* 1 н. HCl и отделяют **Iз**, выход 97%, т. пл. 133° (из сп.). 1 ммоль **XIX**, 2 *мл* этилацетата (или $CHCl_3$), 0,16 *мл* C_5H_5N и 1 ммоль **XIк** нагревают 3 часа при 50° и выделяют **Iи**, выход 95%, т. пл. 124—125° (из сп.), или 1 ммоль **XIX** в 0,5 *мл* C_5H_5N и 0,5 ммоля **XVI** оставляют на 5 час., разбавляют CH_3COOH, отгоняют р-ритель и получают **Iи**, выход 92%. Аналогично получают (указаны в-во, выход в % и т. пл. в °С): **Iа**, 89, 68—70 (из CCl_4-петр. эф.); **Iб**, 85, 87—89 (из эф.); **Iв**, 90, 109—116 (из эф.); **Iг**, 78, 70—72 (из эф.-петр. эф.); **Iд**, 76, 121 (из CH_3OH); **Iе**, 78, 109 (из разб. сп.); **Iж**, 81, 94 (из CCl_4); **IIа**, 45, 102 (из CCl_4-петр. эф.); **IIб**, 46, 145 (из бзл.); **IIв**, 50, 149; **IIг**, 74, 150—151 (из этилацетата); **IIд**, 45, 142—143 (из бзл.); **IIе**, 64, 156 (из сп.); **IIIа**, 68, 116—117 (из эф.-петр. эф.); **IIIб**, 70, 119—121 (из ацетона-эф.); **IIIв**, 65, 127—128 (из эф.-петр. эф.); **IIIг**, 50, 85—86 (из петр. эф.); **IIIд**, 49, 114—116 (из сп.); **IIIе**, 60, 148—150 (из сп.); **IV**, 65, 153—155 (из бзл.); **V**, 85, 63 (из эф.-петр. эф.); **VI**, 89, 95 (из эф.-петр. эф.); **VII**, 76, 163—165° (из ацетона); **VIII**, 80, 89—91 (из сп.); **IX**, 33, 165—166 (из CH_3OH); **X**, 76, 160 (из CH_3OH). Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 37802. Л. Щукина

28970. Новая группа противогистаминных соединений: морфолиды N-производных глицина. Смолинский (Nowa grupa połączeń antyhistamiowych: morfolidy N-pochodnych glicyny. Smoliński Stefan), Roczn. chem., 1956, 30, № 4, 1111—1119 (польск.; рез. англ.)

Взаимодействием N-хлорацетилморфолина (**I**) с вторичными аминами или морфолином (**II**) синтезированы соответственно $RCOCH_2NR'R''$ (**III**) или $RCOCH_2R$ (**IV**), где R — остаток **II**. При р-ции **I** с NH_3 и CH_3NH_2, в зависимости от условий опыта, получены **III** ($R' = R'' = H$) (**IIIа**), $N(CH_2COR)_3$ (**V**), **I** ($R' = H$, $R'' = CH_3$) (**IIIб**) и $CH_3N(CH_2COR)_2$ (**VI**). К 0,1 моля $ClCH_2COCl$ в C_6H_6 прибавляют при охлаждении 0,1 моля **II** в C_6H_6, нагревают 4 часа на водяной бане и оставляют на ~ 12 час., получают **I**, выход 73%, т. кип. 135°/5 *мм*, 171—173°/17 *мм*, $n^{23}D$ 1,5090, d_4^{23} 1,285. Смесь 8,2 *г* **I** и 4,4 *г* **II** в C_6H_6 кипятят 2 часа, получают хлоргидрат **IV**, выход 60%, т. пл. 238° (разл.; из сп.-бзл.). Из последнего при обработке эквивалентным кол-вом KOH выделяют **IV**, т. пл. 75° (из эф.); карбонат, т. пл. ~ 330°; пикрат, т. пл. 149° (из сп.). К 6,5 *г* $(CH_3)_2NH$ в C_6H_6 постепенно прибавляют при охлаждении 12,5 *г* **I** и оставляют на ~ 12 час., получают **III** ($R' = R'' = CH_3$), выход 75%, т. кип. 119°/5 *мм*, $n^{23}D$ 1,4892, d_4^{23} 1,084; пикрат, т. пл. 121° (из CH_3OH). Аналогично получают **III** ($R' = R'' = C_2H_5$), выход 85%, т. кип. 136°/6 *мм*, $n^{23}D$ 1,4860, d_4^{23} 1,036; пикрат, т. пл. 161° (из сп.). К 20 *г* конц. NH_4OH прибавляют 5 *г* **I** и упаривают, получают хлоргидрат **IIIа**, выход 40%, т. пл. 241° (разл.); пикрат, т. пл. 220° (разл.). В р-р 12 *г* **I** в 50 *мл* $CHCl_3$ пропускают сухой NH_3, отделяют фильтрованием NH_4Cl (~3,9 *г*) и фильтрат упаривают; получают **V**, выход 90%, т. пл. 156° (из абс. сп.); хлоргидрат, т. пл. 200° (разл.); пикрат, т. пл. 220,5° (разл.). Р-р 16 *г* $CH_3NH_2 \cdot HCl$ в воде обрабатывают избытком KOH, сухой CH_3NH_2 вводят в охлаждаемый р-р 10 *г* **I** в C_6H_6, фильтруют и упаривают в вакууме; получают **IIIб**, выход 40%, т. кип. 155°/14 *мм*, $n^{23}D$ 1,5028, d_4^{23} 1,126; пикрат, т. пл. 161° (из CH_3OH). При аналогичной р-ции без охлаждения и нагревании фильтрата в течение 3 час. получают **VI**, выход 40%, т. пл. 187—188° (разл.); пикрат, т. пл. 224° (разл.; из сп.). Описанные соединения обладают противогистаминным действием и малотоксичны. W. Lewenstein

28971. Бензиловый эфир карбобензокси-L-нитротирозилглицил-DL-аланина. Шнабель, Цан (Carbobenzoxy-L-nitrotyrosyl-glycyl-DL-alanin-benzylester. Schnabel Eugen, Zahn Helmut), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 4, 646—651 (нем.)

При взаимодействии карбобензокси (КБЗ)-L-тирозилглицингидразида (**I**) с $NaNO_2$ наряду с образованием соответствующего азида (**II**) происходит нитрование фенольного ядра тирозина. Сочетанием **II** с бензиловым эфиром DL-аланина (**III**) получают бензиловый эфир КБЗ-L-нитротирозилглицил-DL-аланина (**IV**), нитрогруппа которого в кислой и щел. средах восстанавливается до аминной. Из **I** и эквивалентного кол-ва

$NaNO_2$ с последующим сочетанием с III получают бензиловый эфир КБЗ-тирозилглицилаланина, т. пл. 175—176° (из этилацетата). К р-ру 15 *г* I в смеси 14 *мл* конц. HCl, 30 *мл* лед. CH_3COOH и 350 *мл* воды добавляют 7,5 *г* $NaNO_2$ (—3°), осадок извлекают 500 *мл* охлажд. этилацетата, промывают, как обычно, и смешивают с 18 *г* бензолсульфокислого бензилового эфира DL-аланина в 50 *мл* $CHCl_3$ и 10 *мл* триэтиламина через 24 часа (~20°). Реакционную смесь промывают к-той, $NaHCO_3$ и водой и упаривают в вакууме, остаток, обрабатывают CH_3OH, при охлаждении получают IV, выход 19%, т. пл. 180—181° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —20,3°. Л. Акимова

28972. **Простой синтез γ-оксипролина. Виланд, Винтермейер** (Eine einfache Synthese der γ-Hydroxyproline. Wieland Theodor, Wintermeyer Ursula), Chem. Ber., 1957, **90**, № 9, 1721—1725 (нем.)

Оксипролин (Iа) и *алло*-оксипролин (Iб) легко получаются бромированием аллилацетаминомалонового эфира (II) и кипячением с водой образующейся смеси бромгидрата 5,6-дигидро-2-метил-6-бромметил-4,4-дикарбэтокси-1,3-оксазина (III) и β,γ-дибромпропилацетаминомалонового эфира (IV) и разделением Iа и Iб через их Cu-соли. 0,01 моля II в 10 *мл* $CHCl_3$ бромируют 1,6 *г* Br_2 в 5 *мл* $CHCl_3$, отгоняют р-ритель, остаток кипятят с 20 *мл* эфира, отделяют III, выход 49%, т. пл. 129—130° (из хлф.-эф.), и из маточного р-ра выделяют IV, выход 45,5%, т. пл. 79—80° (из эф.-петр. эф.). 25,7 *г* II в 0,1 *л* $CHCl_3$ бромируют 2,25 *мл* Br_2 в 38 *мл* $CHCl_3$, на следующий день отгоняют р-ритель, остаток кипятят 72 часа с 350 *мл* воды, добавляют 30 *г* PbO, кипятят 1 час, оставляют на 12 час. при 0°, фильтруют, удаляют Br в виде AgBr, р-р упаривают досуха, смешивают с 0,1 *л* воды и 18 *г* $CuCO_3$, кипятят 1 час, на следующий день отделяют Cu-соль Iа, которую растворяют в 2—2,5 *л* кипящей воды, разлагают H_2S и выделяют Iа, выход 31,3%; из маточного р-ра выделяют Cu-соль Iб, выход 26%. Л. Щукина

28973. **Синтез DL-серина. Сасаки** (Sasaki Hirooki), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, **78**, № 2, 304—305 (японск.)

6,5 *г* 2-фенил-4-этоксиметиленоксазолона-5 кипятят 1 час с 300 *мл* 0,5 н. NaOH, фильтруют, промывают эфиром, подкисляют 1 н. HCl, получают 2-фенил-4-оксиметиленоксазолон-5 (I), выход 62%, т. пл. 152° (разл.). 1 *г* I в 60 *мл* 0,25 н. NaOH гидрируют со скелетным Ni, выделяют с помощью амберлита IRC-50 DL-серин (II), выход 28%; при гидрировании I в автоклаве (70—120°, 100 *ат*) образуется также II, но выделить его не удалось. Л. Яновская

28974. **О N-фенилацетилсерине. Ромео, Ди-Майо** (Sulle N-fenilacetil-serine. Romeo Aurelio, Di Maio Giorgio), Ricerca scient., 1957, **27**, № 6, 1926—1928 (итал.)

В связи с расхождением т-р плавления N-фенилацетил-D-серина, указанных авторами (РЖХим, 1958, 28957) и Бейкером (Baker W., Ollis W. D., J. Chem. Soc., 1951, 559), уточнены константы антиподов и рацемата N-фенилацетилсерина (даны т. пл. в °С, $[\alpha]^{20}D$ в воде): D, 74—75, +4,4 (*c* 8,40); L, 72—73, —4,1 (*c* 9,01); DL, 132,0. Приведены кривые спектров γ-лучей L, D и DL-форм. С. Завьялов

28975. **Синтез треонина. II. Синтез α-амино-β-оксимасляной кислоты гидрированием этилового эфира α-ацетилфенилгидразинацетоуксусной кислоты. Идзуми, Кавасаки** (Izumi Yoshiharu, Kawasaki Hiroshi), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, **78**, № 5, 660-662 (японск.)

Этиловый эфир фенилазоацетоуксусной к-ты обрабатывают $(CH_3CO)_2O$ с H_2SO_4 при 60—70° или с *n*-CH_3-$C_6H_4SO_3H$ при 80—100°. Получают этиловый эфир α-ацетилфенилгидразинацетоуксусной к-ты (I), выход 85%, т. пл. 120° (из CH_3OH). При 2-часовом гидрировании 10 *г* I в 50 *мл* CH_3OH над 3,3 *г* скелетного Ni при 70 *ат* и 50—55° после гидролиза продукта р-ции 8 час. кипячением со 100 *мл* воды получают 3,5 *г* смеси 62% *алло*- и 38% *трео*-изомеров α-амино-β-оксимасляной к-ты (IIа и б), т. пл. 229°. При гидрировании в смеси 50 *мл* CH_3OH и 6 *мл* $HCOOC_2H_5$ над 2 *г*-Ni, 100 *ат*, 50°, 1 час получают 2,7 *г* смеси IIа-IIб, 85 : 15. Исследована зависимость выхода II и отношения IIа : IIб от кол-ва Ni, т-ры, р-рителя и различных добавок. Выход II от 30% (10 *г* I гидрируют над 1 *г* Ni в 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ при 80°) до 80%. В смеси II от 15 до 63% (при гидрировании в $(CH_3CO)_2O$ *трео*-изомера. Из 20 *г* I с 4 *г* Ni в 20 *мл* CH_3OH при 80° наряду с II образуется 33% глицина. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 61675. Н. Швецов

28976. **Сульфамидные соединения ядра индола. 5-сульфамидотриптофан. Сообщение I. Джулиано, Штейн** (Composti solfonammidici a nucleo dell'indilo. -Il 5-solfonammidotriptofano. Nota I. Giuliano Raffaele, Stein Maria Luisa), Atti. Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1957, **22**, № 5, 626—629 (итал.)

С целью получения производного триптофана с сильным антисептич. действием синтезирован 5-сульфамидотриптофан (I). Исходный 4-сульфамидофенилгидразин (II) получают диазотированием сульфаниламида с последующим восстановлением $SnCl_4$ или Na_2SO_3. II в р-ре CH_3COOH образует с γ-ацетамино-γ,γ'-дикарбэтоксибутировым альдегидом (III) (Moe O. A., Warner D. T., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 2764) в спирт. р-ре 4-сульфамидофенилгидразон III (IV), т. пл. 142° (из сп.). Из IV по методу Фишера получают этиловый эфир α-карбэтокси-α-ацетамино-β-(5-сульфамидоиндол-3)-пропионовой к-ты (V), т. пл. 214—215° (из сп.). V омыляют 1 н. NaOH (в спирт. среде) до этилового эфира α-карбоксиацетамино-β-(5-сульфамидоиндол-3)-пропионовой к-ты (VI), т. пл. 145° (испр.). При декарбоксилировании VI (150—170°) образуется этиловый эфир 5-сульфамидо-N-ацетилтриптофана, т. пл. 218—219° (из сп.), из которого при нагревании с 1 н. H_2SO_4 получают I, т. пл. 281° (из воды). И. Матвеева

28977. **Синтез γ-фосфоноглутаминовой кислоты. Масталеж** (Synteza kwasu γ-fosfonoglutaminowego. Mastalerz P.), Acta biochim. polon., 1957, 4, № 1, 19—21 (польск.; рез. русск., англ.)

1-амино-3-фосфонилпропанкарбоновая-1 к-та (I) $HOOCCH(NH_2)CH_2CH_2PO(OH)_2$ (у автора γ-фосфоноглутаминовая, правильно: α-амино-γ-фосфонилмасляная к-та) синтезирована конденсацией эквимолекулярных кол-в диэтиловых эфиров ацетаминомалоновой и β-бромэтилфосфоновой к-т в присутствии C_2H_5ONa (1,2 моля) в среде кипящего абс. спирта (6 час.) с последующим гидролизом продукта конденсации кипячением (8 час.) с 20%-ной HCl (к-той), выход I 37,2%, т. пл. 206—208° (из разб. сп.); p*K'* 2,5; p*K''* 6,9; p*K'''* 10,3. Л. Уткин

28978. **Хроматографическое исследование соединений ряда гуанидина и их фосфорновольфрамовокислых производных. Монье, Иге, Гра, Солер** (Étude chromatographique des composés guanidiques et de leurs dérivés phosphotungstiques. Monnier P., Huguet R., Gras J., Solère M., M-lle), Trav. Soc. pharmac. Montpellier, 1956, **16**, № 4, 153—160 (франц.)

Разработан метод разделения природных соединений ряда гуанидина в форме их фосфорновольфрамовокислых солей, основанный на электрофорезе в комбинации с одномерной хроматографией на бумаге, проводимом из центра листа. Бумага пропитана 0,1 н. NaOH (р-ритель C_4H_9OH-CH_3COOH). К содержащему

основания р-ру прибавляют HCl до 2% при содержании аминов 1 *мг* на 1 *мл* и 10-кратное кол-во (по отношению к общему кол-ву аминов) фосфорновольфрамовой к-ты; оставляют стоять (+5°, 48 час.), центрифугируют осадок (10 мин., 3000 оборотов), промывают водой (3 × 10 *мл*) и растворяют в смеси ацетон-вода (4 : 3) с расчетом 1 γ основания в 1 *мл*. Для разделения применяют 15 γ в-ва. Проявляют реактивами, применяемыми для проявления содержащихся в них аминокислот. Значение R_f, найденные для солей, ниже значений для свободных оснований. Приведены значения R_f для следующих свободных оснований и их солей, соответственно: гуанидин,— и 0,43; метилгуанидин, 0,84 и 0,53; гликоциамин, 0,21 и 0,05; креатинин, 0,51 и 0,41; аргинин, 0,11 и 0,04; агматин, 0,44 и 0,21; орнитин, 0,06 и 0,02; путресцин, 0,24 и 0,11; аркаин, 0,50 и 0,26; гистидин, 0,08 и 0,04; лизин, 0,06 и 0,02.

Р. Топштейн

28979. **Синтез аденозина. Симадатэ, Йосимура, Сато** (Simadate Tosisada, Yosimura Jiji, Sato Tetuo), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 2, 208-210 (японск.)

Проведен синтез аденозина (I) и 2-метилтиоаденозина (II) на основе 2-метилтиоаденина (III). К р-ру 4 *г* III в 22 *мл* 1 н. NaOH и большом кол-ве горячей воды добавляют р-р 6 *г* $HgCl_2$ в спирте, получают 8,6 *г* соли (IV). 8,6 *г* IV, 150 *мл* сухого ксилола и 1-хлор-2,3,5-триацетил-D-рибофуранозу (из 5 *г* 1,2,3,5-тетраацетил-D-рибофуранозы) в 30 *мл* сухого ксилола кипятят 5 час., получают 3,5 *г* 2-метилтио-2′,3′,5′-триацетиладенозина (V). 3,5 *г* V в 150 *мл* спирта нагревают с 1,5 *г* скелетного Ni (давление H_2 10 *ат*, 100—110°, 3 часа), полученный продукт (2 *г*) растворяют в 100 *мл* CH_3OH, добавляют 120 *мл* насыщ. при 0° метанольного NH_3, оставляют при 0° на 12 час., упаривают, кипятят с водой, фильтруют, получают 0,84 *г* I. При аналогичной обработке 3,4 *г* V метанольным NH_3 получают 1,3 *г* II т. пл. 225°; при нагревании 5 *г* II в 800 *мл* воды + 0,5 *г* NaOH с 5 *г* скелетного Ni (давление H_2 10 *ат*, 100—110°) получают 3,2 *г* I т. пл. 232—233°.

Л. Яновская

28980. **Синтез «активного сульфата». Баддили, Бьюкенен, Леттерс** (Synthesis of «active sulphate». Baddiley J., Buchanan J. G., Letters R.), Proc. Chem. Soc., 1957, May, 147—148 (англ.)

Аденозин-3′:5′-дифосфат (I) сульфируют пиридинсульфотриоксидом (40°, разб. р-р $NaHCO_3$), смесь пропускают через уголь, элюируют разб. водн. р-ром NH_3 и хроматографируют на бумаге [*н*-C_3H_7OH-NH_4OH (*d* 0,88)-H_2O (6 : 3 : 1)]. Кроме I обнаружены аденозин-2′:3′-циклофосфо-5′-фосфат и аденозин-3′-фосфо-5′-сульфофосфат (II) («активный фосфат»). II идентичен с природным II (хроматография, электрофорез). II гидролизуется к-той до H_2SO_4 и смеси дифосфатов аденозина.

З. Шабарова

28981. **Изучение веществ, родственных карнитину. Синтез DL-γ-триметиламино-β-оксипропансульфокислоты (DL-антикарнитина). Мацуи, Мияно, Тэрада** (Matsui Masanao, Miyano Masateru, Terada Yutaka). Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1957, 31, № 4, 223-235 (японск.)

Из дибромгидрина глицерина (I) при действии Na_2SO_3 получают Na-соль γ-бром-β-оксипропансульфокислоты (II), которая с триметиламином дает DL-антикарнитин (III), сернистый аналог карнитина. Исследовали также путь синтеза III, аналогичный синтезу карнитина: N-(γ-хлор-β-оксипропил)-бензамид (IV) превращают в $C_6H_5CONHCH_2CHOHCH_2J$ (V), который при действии Na_2SO_3 дает следы Na-соли N-бензоил-γ-амино-β-оксипропансульфокислоты (VI). К 100 *г* I в 100 *мл* спирта при кипении добавляют за 4 часа р-р 16 *г* Na_2SO_3 в 115 *мл* воды. Получают II, выход 95%, т. пл. 225° (из сп.). 22 *г* II нагревают с 26 *г* CH_3NH_2HCl и 10 *г* NaOH в 50 *мл* воды 48 час. при 70°. Получают 7 *г* III, т. пл. 240° (из сп., CH_3OH, ацетона). Нагревают 1 час при 40° 14 *г* IV с 16 *г* NaJ в 40 *мл* $C_2H_5OCH_2CH_2OH$. Получают V, выход 90%, т. пл. 138° (из воды). К р-ру 18 *г* V в 90 *мл* спирта добавляют 6,5 *г* Na_2SO_3 в 70 *мл* воды, кипятят 3 часа и оставляют на 12 час. Образуется гидрат VI.

Н. Швецов

28982. **О ядовитых веществах зеленых *Amanita phalloides*. Сообщение 13. Фаллоин — новый токсин. Виланд, Маннес** (Über die Giftstoffe des grünen Knollenblätterpilzes. 13. Mitteilung. Phalloin, ein weiteres Toxin. Wieland Theodor, Mannes K.), Angew. Chem., 1957, 69, № 11, 389 (нем.)

При хроматографич. разделении смеси ядовитых в-в из грибов, собранных в 1955 г., на Al_2O_3 (со смесью водн. *н*-бутанола и 10 объемн.% этанола) получено в-во с т. пл. 250—280° (из воды), обладающее большей токсичностью, чем фаллоидин (I), и названное фаллоином (II). II является циклич. пептидом. R_f для II в смеси метилэтилкетон-ацетон-вода (20 : 2 : 5) 0,6—0,65. По растворимости, цветным р-циям и УФ-спектру II очень сходен с I. Мол. вес II 730 ± 4%. В гидролизате II обнаружены аланин, треонин, цистеин, *алло*(?)-оксипролин, оксиндолилаланин и аминолактон, обладающий положительной нингидринной р-цией. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 21654.

Е. Чаман

28983. **Исследование чуфы** (*Cuperus esculentus* L.). **IV. Летучие компоненты оршада. Алькала-Коломбри, Касас-Карраминьяна, Примо-Юфера** (Estudio sobre la chufa («*cyperus esculentus*» L.). IV. Componentes volatiles de la horchata. Alcala Colombri A., Casas Carramiñana A., Primo Yúfera E.), An. Real soc. española, fís y quím., 1957, B53, № 5, 385—390 (исп.; рез. англ.)

Летучие в-ва оршада (водн. эмульсии из растертых клубеньков чуфы) выделены отгонкой в вакууме (30 *мм*) с охлаждением отгона до —80°; в них обнаружены CH_3OH, спирт, HCHO, ацетон и метилэтилкетон. Прямой перегонкой оршада из 20 *кг* чуфы (100 *л* отгона) выделено 1 *г* масла, содержащего углеводород $C_{25}H_{52}$, т. пл. 56—60° (из сп.-эф.); судя по ИК-спектру (приведена кривая), он является 5-*н*-бутилэнейкозаном.

С. Завьялов

28984. **Структура и синтез канновой кислоты. Тацуока** (Tatsuoka Sueo), Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1957, 15, № 9, 437—448 (японск.)

Обзор. Библ. 78 назв.

Л. А.

28985. **Структура аурeотина. Ямадзаки** (Yamazaki Futaba), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 4, 508—512 (японск.)

Изучалось строение аурeотина $C_{19}H_{21}O_5N$ (I), выделенного из *Streptomyces thioluteus*. При кипячении (30 мин.) метанольного р-ра 1 *г* I с конц. HCl, HBr или HJ получено 900 *мг* десметилизоаурeотина, $C_{18}H_{19}O_5$ (II), т. пл. 195°. Ацетилирование 1 *г* I ($(CH_3CO)_2O$, конц. H_2SO_4, ~ 20°, неделя) дало 900 *мг* ацетилдесметил-II (III), т. пл. 179°; III образуется также при ацетилировании 100 *мг* II посредством $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N, выход 80 *мг*. При действии на 600 *мг* II эфирного р-ра CH_2N_2 образуется 550 *мг* изоаурeотина, $C_{19}H_{20}O_5$ (IV), т. пл. 147° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +146,6° (хлф.). Окисление I посредством $KMnO_4$ в ацетоне (кипячение 5 час.) дало *n*-нитробензойную к-ту (V). Озонирование I в CH_3COOH привело к V, 4-нитро-α-метилкорич-

$$n\text{-}NO_2C_6H_4CH=C(CH_3)CH=\left[\begin{array}{ll} OCH_3 & \\ -CO & C-CH_3 \\ >C=CH_2 & (C-CH_3) \end{array}\right]\begin{array}{l} C_6H_4O \\ \\ (CHO) \end{array}$$

A

17*

ному альдегиду, HCOOH и CH_2O. Окисление I посредством SeO_2, NaOCl, $(CH_3COO)_4Pb$ не дало определенных результатов; окисление посредством HNO_3, $K_2Cr_2O_7$ и CrO_3 дало V, окисление посредством H_2O_2 — V и CH_2O. На основании полученных данных и изучения ИК-спектров I, II, III и IV для I придано частичное строение (*A*). Л. Яновская

28986. **О веществах, содержащихся в папоротниках. IV. Структура дезаспидина. Эби, Капур, Бюхи** (Über Farn-Inhaltsstoffe IV. Die Struktur von Desaspidin. Aebi A., Kapoor A. L., Büchi J.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 3, 572—575 (нем.; рез. англ.)

Выяснена структура дезаспидина (I) (см. РЖХим, 1958, 2533). При обработке I щелочью в жестких условиях образуется 2 моля *н*-масляной к-ты. В более мягких условиях (кипячение 5 мин. 15 *г* I с 40 *мл* 15%-ного р-ра NaOH в присутствии 30 *г* Zn-пыли) образуется смесь, которую хроматографируют на силикагеле. С помощью C_6H_6 вымывают последовательно: 0,2 *г* метиласпидинола, т. пл. 108—110° (из ацетона-эф.); 0,426 *г* бутаноилфилициновой к-ты, т. пл. 96—98° (из ацетона-петр. эф.); 3,489 *г* аспидинола, т. пл. 141—143° (из ацетона-петр. эф.); 1,058 *г* дезаспидинола (II), т. пл. 121—123° (из ацетона-петр. эф.). Нагревание (125—130°, 48 час.) 0,32 *г* II с 20 *мл* 15%-ного р-ра NaOH в атмосфере H_2 последующее хроматографирование на силикагеле приводят к монометиловому эфиру флороглюцина, т. пл. 73—75° (после перегонки в высоком вакууме). Приведены данные об УФ-спектрах всех описанных в-в. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 25332. Г. Сегаль

28987. **Выделение из злаковых растений и синтез фактора, придающего инсектицидную устойчивость этим растениям. Смисман, Ла-Пидус, Бек** (Isolation and synthesis of an insect resistance factor from corn plants. Smissman Edward E., LaPidus Jules B., Beck Stanley D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 17, 4697—4698 (англ.)

Из некоторых злаковых растений выделен «фактор А» (ФА), придающий им устойчивость против кукурузного мотылька. Щел. гидролизом ФА и спектральным исследованием доказано, что ФА является 6-метоксибензоксазолиноном (I). Идентичность ФА и I доказана сравнением с синтетич. образцом I, полученным конденсацией хлоргидрата 2-амино-4-метоксифенола (II) с мочевиной (III). 100 *г* сухих растений кипятили в 2 *л* воды, фильтровали, подкисляли до pH 2—3 и извлекали эфиром. Экстракт упаривали до 50 *мл* и хроматографировали на Al_2O_3, получено 14,5 *мг* ФА, т. пл. 154—155° (из воды); бензамид, т. пл. 163—164° (из сп.-воды); бензолсульфамид, т. пл. 163—164° (из сп.-воды). ФА гидролизовали 10%-ным р-ром NaOH и получили $2\text{-}NH_2\text{-}5\text{-}CH_3OC_6H_3OH \cdot HCl$ (доказано ИК-спектрами). В кислой среде ФА устойчив. Смесь 0,034 моля II и 0,05 моля III нагревали 2 часа при 180°, промывали разб. к-той (РК), остаток растворяли в абс. спирте (плюс остаток, полученный упариванием эфирного экстракта из РК) и концентрированный р-р хроматографировали, получен I, выход 26%, т. пл. 154—155° (из воды). В. Зеткин

28988. **Структура филиксовой кислоты. Чжань, Хассалл** (The constitution of filixic acid. Chan W. R., Hassall C. H.), Experientia, 1957, 13, № 9, 349—350 (англ.; рез. нем.)

Для филиксовой к-ты (I) предложена новая структурная ф-ла. При длительном кипячении I со спиртом образуется албаспидин. Действием диазоаминобензола I превращается в *бис*-бензолазофлоробутирофенон. Приведены данные УФ-спектра I (ср. РЖХим, 1957, 73736). А. Лютенберг

28989. **β-Трикетоны. Часть IV. Хромофор калитрона. Берч, Инглиш** (β-Triketones. Part IV. The chromophore of calythrone. Birch A. J., English R. J.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3805—3806 (англ.)

Для доказательства предполагаемого строения калитрона как 4,5-диметил-2-изовалероилциклопентен-4-диона-1,3 (I), был синтезирован его аналог 4-(3'-метилбутил)-2-изовалероилциклопентен-4-дион-1,3 (II) дегидратацией 4-(3'-метил-бутил)-2-изовалероилциклопентанол-5-диона-1,3 (III). УФ- и ИК-спектры I и II хорошо совпадают. 100 *мг* III в смеси 4 *мл* H_3PO_4 и 4 *г* P_2O_5 нагревают 8 мин. при 130°; разбавляют водой и экстрагируют эфиром. Получен II, выход 40 *мг*, т. пл. 75—76° (из эф.-C_5H_{12}). При кипячении II с $(CH_3COO)_2Cu$ в CH_3OH образуется Cu-соль, т. пл. 145—147° (из бзл.). II с $FeCl_3$ дает глубокую коричнево-красную окраску. Часть III см. РЖХим, 1957, 51433. В. Зеткин

28990. **Об ацетатах таксифолина и аромадендрина. Бруэртон** (Note on taxifolin and aromadendrin acetates. Brewerton H. V.), N. Z. J. Sci. and Technol., 1957, B38, № 7, 697—698 (англ.)

Вещество с т. пл. 155°, полученное ранее ацетилированием таксифолина (I) и описанное как «пентаацетат I» (см. РЖХим, 1955, 37437), является тетраацетатом I (II). Пентаацетат I (III), т. пл. 82—84°, идентичен ранее описанному соединению (Graham H. M., Kurth E. F., Ind. Eng. Chem., 1949, 41, 409). В-во, т. пл. 129—130°, которому приписывалось строение III (Gripenberg, J. Acta. Chem. Scand., 1952, 6, 1152), получено не было. В-во, описанное как «тетраацетат» аромадендрина (IV — аромадендрин) (3,4',5,7-тетрагидрооксифлаванона), т. пл. 133—135°, является триацетатом IV (V). Получен тетраацетат IV (VI), т. пл. 80—82° (РЖХимБх, 1957, 16620). II и V получают при мягких, строго определенных условиях. $C_{(5)}$—OH у них ацетилирован ввиду наличия водородной связи с C=O. Их УФ-спектры идентичны. III и VI получают обычными методами, их ИК-спектры идентичны. Результаты изучения спектров подтверждаются аналитич. данными. В ИК-спектрах ацетоксипроизводных I и IV, а также III и VI, C=O-полоса сдвинута в коротковолновую область на 30 $см^{-1}$ по сравнению с обычным положением ее в соответствующих производных флаванона. А. Краевский

28991. **Обнаружение и строение ацетиландромедола (андромедотоксина). Таллент, Ритхоф, Хорнинг** (Studies on the occurrence and structure of acetylandromedol (andromedotoxin). Tallent W. H., Riethof Mary L., Horning E. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4548—4554 (англ.)

Разработан метод обнаружения ацетиландромедола (I) в растениях сем. *Ericaceae* электрофорезом на бумаге в буферном р-ре (0,01—0,05 *M* $Na_2B_4O_7$). I обнаружен в листьях *Kalmia angustifolia* (0,06—0,09%), *K. latifolia, Leucothoe editorum, Lyonia mariana, Pernettya coriaceae, Pieris (Andromeda) japonica, Rhododendron japonicum, Rh. luteum, Rh. ponticum, Rh. maximum, Rh. catawbience* (в последнем и в цветах). Показана идентичность I ($C_{22}H_{36}O_7$), родотоксина и «грайанотоксина I». Взаимодействием I с C_6H_5COCl в пиридине получен трибензоиландромедол (II), т. пл. 217—219° (из хлф.-бзл.), $[\alpha]_{589}^{24}$ + 85,5°, $[\alpha]_{436}^{24}$ + 200,0° (*c* 0,93; хлф.). Кипячением I с NaOH в водно-спирт. р-ре

(7 час.) получен андромедол (III), $C_{20}H_{34}O_6$, т. пл. 224—227° (из хлф.), $[\alpha]^{26}_{589}$ —16,7°, $[\alpha]^{26}_{436}$ —29,6° (с 0,96; сп.). При кипячении I с водой $+H_2SO_4$ (4 час.) образуется ангидроандромедол (IV), $C_{20}H_{32}O_5$, т. пл. 223—226° (из бзл.-этилацетата), $[\alpha]^{25}_{589}$ —9,3°, $[\alpha]^{25}_{436}$ —15,2° (с 0,76; сп.). Приведены данные УФ-спектра II и ИК-спектров II, III и IV (ср. РЖХим, 1956, 29135).

В. Гуревич

28992. **Фактор сопротивляемости кукурузы.** **Смиссман, Ла-Пидус, Бек** (Corn plant resistance factor. Smissman Edward E., LaPidus Jules B., Beck Stanley D.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 2, 220 (англ.)

Из кукурузы выделен 6-метокси-2(3)-бензоксазолинон (I), т. пл. 154—155° (из воды); бензоилпроизводное, т. пл. 161—163°; бензолсульфонилпроизводное, т. пл. 163—164°. По-видимому, I защищает растение от кукурузного червя. Осуществлен синтез I, исходя из 0-метилрезорцина; его ацетат, т. кип. 135—136°/23 *мм*, при нитровании в CH_3COOH образует 1-нитро-2-окси-4-метоксибензол, т. пл. 94—95°. Последний каталитически восстановлен до амина, который при сплавлении с мочевиной дает I. Приведены данные УФ-спектра I (ср. РЖХим, 1957, 38299).

Я. Нехлин

28993. **Новый синтез ксантотоксина.** **Родигьеро, Антонелло** (Nuova sintesi della xantotoxina. Rodighiero Giovanni, Antonello Cipriano), Ann. Chimica, 1956, **46**, № 11, 960—967 (итал.)

Описан новый синтез ксантотоксина (I). 250 *г* пирогаллола этерифицируют в ацетоне посредством $(CH_3)_2SO_4$, добавляя понемногу порошок K_2CO_3, перемешивают 3 часа, полученную смесь эфиров обрабатывают ацетатом Pb (Wacek A., Schöpfer J., Osterr. chem. Ztg., 1937, 40, 63) и получают 98 *г* 2-метилового эфира пирогаллола, т. кип. 146—150°/15 *мм*, который превращают в 2,4-диокси-3-метоксибензальдегид (II) (Späth E., Schmid H., Ber., 1941, **74**, 193). II конденсируют с циануксусным эфиром в среде 20%-ного NaOH (16 час., ~20°), подкисляют 6,5%-ной HCl, кипятят 30 мин., получают 7-окси-8-метоксикумаринкарбоновую-3 к-ту (III), выход 62%, т. пл. 211—212° (разл.; из толуола). III декарбоксилируют нагреванием с $CaCO_3$ (270°, 100 *мм*), возгонкой (110—130°/0,01 *мм*) выделяют 7-окси-8-метоксикумарин (IV), выход 86,4%, т. пл. 160—161° (из толуола). IV формилируют кипячением (24 часа) с уротропином в лед. CH_3COOH и получают 6-формил-7-окси-8-метоксикумарин (V), выход 8,8%, т. пл. 195—196° (разл.; из толуола); фенилгидразон, т. пл. 278—279° (разл.; из сп.). V конденсируют с этиловым эфиром бромуксусной к-ты (VI) кипячением в сухом ацетоне в присутствии K_2CO_3 в течение 48 час. (через 24 часа ацетоновый р-р декантируют, к остатку добавляют свежую порцию ацетона, K_2CO_3 и VI и продолжают кипячение); из ацетонового р-ра выделяют этиловый эфир 6-формил-8-метоксикумарин-7-оксиуксусной к-ты (VII), выход 51,5%, т. пл. 165° (из абс. сп.). Омыление VII 5%-ным водно-метанольным (1:1) р-ром KOH (кипячение 30 мин. и 12 час. при ~20°) приводит к 6-формил-8-метоксикумарин-7-оксиуксусной к-те (VIII), выход 60,7%, т. пл. 226° (разл.; из безводн. ацетона). VIII кипятят 1 час с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa и получают I с выходом 33%, т. пл. 147° (из метанола). Приведены $\lambda_{макс}$ в УФ-спектре для I.

Л. Яновская

28994. **Природа скандола.** **Кори, Проскоу, Паркс** (The nature of scandol. Corey Elias J., Proskow Stephen, Parks Lloyd M.), J. Amer Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 3, 183—185 (англ.)

Скандол $C_{30}H_{50}O$ (I), выделенный ранее из *Celastrus scandens* Linné (Cook D. L, и др., 1944, **33**, 15, 18), исследован с применением хроматографии, противоточного распределения и ИК-спектроскопии. Показано, что I является смесью, содержащей преимущественно лупеол и β-амирин.

А. Лютенберг

28995. **Присутствие 3-замещенного кольца фурана в лимонине и обакуноне.** **Кубота, Токороима** (The presence of a 3-substituted furan ring in limonin and obacunone. Kubota Takashi, Tokoroyama Takashi), Chemistry and Industry, 1957, № 39, 1298 (англ.)

Доказано присутствие изолированного 3-замещ. кольца фурана в лимонине $C_{26}H_{30}O_8$ (I) и обакуноне $C_{26}H_{30}O_7$ (II). При восстановлении I (т. пл. 293°) посредством $LiAlH_4$ образуется пентаол $C_{26}H_{40}O_8$ (III), т. пл. 304—305°; р-ция III (100—120°) с $C_2H_5OOCC\equiv\equiv CCOOC_2H_5$ (IV) приводит к аморфному аддукту, который при каталитич. гидрировании над Pd/C в этилацетате поглощает 1 моль H_2 и превращается в аморфное в-во (V). Пиролиз V при 120—200°/1 *мм* и гидролиз продукта р-ции дают смесь 3,4-фурандикарбоновой (VI), янтарной (VII) и малеиновой (VIII) к-т. Ацетат III $C_{36}H_{50}O_{13}$ (IX), т. пл. 188—189°, образует с IV кристаллич. аддукт $C_{44}H_{60}O_{17}$, т. пл. 183—184°, который при каталитич. гидрировании, пиролизе и гидролизе также дает VI, VII и VIII. При р-ции II (т. пл. 228—229°) с IV получают аморфный аддукт (X). Восстановление II ($LiAlH_4$) приводит к пентаолу $C_{26}H_{40}O_7 \cdot H_2O$ (XI), т. пл. 193—194°. Получен аморфный ацетат X, из него приготовлен аморфный аддукт (XII). При р-циях, аналогичных описанным для I, из X и XII также получены VI, VII и VIII. Приведены данные ИК-спектров I, метилового эфира I, II, IX и XI и УФ-спектров I, II и XI. Описаны цветные р-ции исследованных веществ.

А. Лютенберг

28996. **Подтверждение присутствия фуранового кольца в колумбине.** **Кубота, Мацуура** (Confirmation of the presence of a furan ring in columbin. Kubota Takashi, Matsuura Teruo), Proc. Chem. Soc., 1957, Sept., 262 (англ.)

В ИК-спектре колумбина (I) имеются полосы, характерные для фурановых циклов (3,19, 6,65, 11,42 μ). Сам I не вступает в диеновый синтез, но аморфный продукт восстановления I посредством $LiAlH_4$ при 100° (по-видимому, пентаол), а также его ацетат образуют с $(\equiv CCOOC_2H_5)_2$ аморфные аддукты, отщепляющие при пиролизе диэтиловый эфир фурандикарбоновой-3,4 к-ты (II); одновременно с II образуются эфиры янтарной и малеиновой к-т. (См. РЖХим, 1958, 25334).

В. Некрасов

28997. **Флавоноиды, составные части лепестков *Chrysanthemum segetum* L.** **Гейсман, Стилинк** (Flavonoid petal constituents of *Chrysanthemum segetum* L. Geissman T. A., Steelink Cornelius), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 8, 946—948 (англ.)

Из лепестков *Chrysanthemum segetum* L. экстракцией CH_3OH и последующей бумажной хроматографией выделены: госсипитрин (3,3′,4′,5′,7,8-гексаоксифлавон-7-глюкозид) (I), кверцимеритрин (II), хлорогеновая (III) и изохлорогеновая (IV) к-ты и флавонол неизвестного строения. Метанольный экстракт лепестков упаривают в вакууме, выпавшие кристаллы отфильтровывают, получают I, выход 6% от веса сухих лепестков, т. пл. 237—241° (из разб. CH_3COOH). Нагреванием I с $(CH_3CO)_2O$ в присутствии CH_3COONa (90 мин.) получают нонаацетат, т. пл. 232—236° (из водн. сп.). Гидролиз I кипящей 2н. H_2SO_4 дает агликон, гиссипетин (V), т. пл. 299—304° (из водн. CH_3COOH), и глюкозу. Гексаацетат V, т. пл. 226—228°. Метилирование V $(CH_3)_2SO_4$ в присутствии K_2CO_3 в ацетоне приводит к гексаметиловому эфиру (VI) т. пл. 171—172,5°, VI идентично синтетич. соединению, полученному из 3,3′,4′,7-тетраметилового эфира кверце-

тина. Щел. расщепление VI 10%-ным р-ром KOH в CH_3OH дает вератровую к-ту и 2′-окси-2,3′,4′,6-тетраметоксиацетофенон, т. пл. 114,5—115,5°. Наличие остатка глюкозы в положении 7 у I установлено путем образования 7-окси-3,3′,4′,5,8-пентаметоксифлавона, т. пл. 250—251°; ацетат, т. пл. 164—168°, при гидролизе метилированного I разб. H_2SO_4. Фильтрат, после отделения I, подвергают бумажной хроматографии в 27%-ном бутаноле + CH_3COOH (1 : 1), выделяют II, III, IV. II идентифицирован хроматографически и образован при его гидролизе кверцетина. III и IV идентифицированы сравнением с синтетич. в-вами и образованием кофейной к-ты при их гидролизе. Высказана биогенетич. гипотеза о гидроксилировании флавонолов в растениях. Г. Воробьева

28998. **Химический состав лимонного масла. I. Выделение ряда замещенных кумаринов. Стэнли, Ваннир** (Chemical composition of lemon oil. I. Isolation of a series of substituted coumarins. Stanley W. L., Vannier S. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3488—3491 (англ.)

Из лимонного масла хроматографированием на SiO_2 из C_6H_{14} с вымыванием C_6H_{14} смесями его с этилацетатом (ЭА) и 10%-ным р-ром спирта в ЭА выделены 7 замещ. кумаринов (приводятся выход в *мг* на 100 *г* масла, R_f на SiO_2 в восходящем токе 25%-ного р-ра ЭА в C_6H_{14}, для отдельных — т. пл.); 5-геранокси-псорален (I), 90, 0,68; 5-геранокси-7-метоксикумарин (II), 116, 0,64; 5-γ,γ-диметилаллилоксипсорален (?), 2,5, 0,57, 94—96; 5-γ,γ-диметилаллилокси-7-метоксикумарин (?), 3,0, 0,50, 90—92; 8-гераноксипсорален (III), 59,3, 0,40, 59—60; 5,7-диметоксикумарин, 53,2, 0,25, 146—148; биакангелицин, 9,0, 0,0. (Все т-ры плавления после кристаллизации из C_6H_{14} + ЭА). Гидролизом (H_2SO_4 в лед. CH_3COOH) получены: из I — 5-оксипсорален, т. пл. 270°; ацетат (IV), т. пл. 177—179° (из CH_3OH); из II — 7-метокси-5-оксикумарин, т. пл. 227—228°; из III — 8-оксипсорален; ацетат (V), т. пл. 177—180° (из CO_3OH). Приведены кривые УФ-спектров всех выделенных из масла в-в, а также IV, V и псоралена. Г. Воробьева

28999. **Исследования по красителю красной капусты** (*Brassica oleracea*). **Хмелевская, Каковская, Липинский** (Recherches sur le colorant du choux rouge (*Brassica oleracea*). Chmielewska I., Kakowska I., Lipiński B.), Bull. Acad. polon. sci., 1955, Cl. 3, 3, № 10, 527—530 (франц.); Бюл. Польской АН, 1955, Отд. 3, 3, № 10, 523—525

Для определения строения красящего в-ва красной капусты — хлорида рубробрассицина (I) блокированы свободные фенольные группы I метилированием диазометаном (II). Так как до сих пор II не был использован для метилирования антоцианинов, было показано на модельном синтезе, что продуктом метилирования цианина посредством II является 3′,4′,7-

триметилцианин. Установлено, что продукт метилирования I (III) посредством II содержит $6CH_3O$-групп, из которых три введены посредством II, что говорит о наличии в I трех свободных фенольных групп (ФГ): одной в остатке синапиновой (4-окси-3,5-диметоксикоричной) к-ты (IV к-та), двух в аглюконе. Продуктом основного гидролиза III является, кроме 3,4,5-триметоксикоричной к-ты, диметиловый эфир рубробрассина (V). Метилирование V посредством II дает триметиловый эфир рубробрассина, тождественный продукту непосредственного метилирования хлорида рубробрассина. На этом основании сделан вывод, что IV в молекуле I этерифицирует ФГ аглюкона. На основании цветной р-ции с $FeCl_3$ установлено, что IV этерифицирует одну ФГ хромоновой системы. Установлено, что продуктом метанолиза I является монометиловый эфир аглюкона (VI). VI является монометиловым эфиром неизвестного до сих пор цианидина, который назван рубробрассидином (VII). Хлорид VII отличается от известных моноэфиров цианидинов значительной растворимостью в воде, а также способностью к образованию синего окрашивания с $FeCl_3$ и к гидролитич. отщеплению CH_3 при нагревании с разб. HCl. На основании изложенного для I предлагается строение, отвечающее приводимой формуле. W. Tuszko

29000. **Химия бразилина и гематоксилина. Робинзон** (Chemistry of brazilin and haematoxylin. Robinson Sir Robert), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 1, 125—134 (англ.)

Обзор. Библ. 74 назв. Л. А.

29001. **Микроорганизмы в органической химии. Фолкерс** (Microorganisms in organic chemistry. Folkers Karl), Perspectives Organ. Chem. New York, Interscі. Publ., 1956, 392—429 (англ.)

Обзор по применению микроорганизмов в органической химии. Библ. 101 назв. В. Ш.

29002. **Некоторые новые гидропорфирины. Эйснер** (Some novel hydroporphyrins. Eisner Ulli), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3461—3469 (англ.)

При восстановлении Fe-комплекса октаэтилпорфина (I-порфин) посредством Na в *изо*-$C_5H_{11}OH$ (РЖХим, 1958, 21647) и разделении продуктов р-ции хроматографированием на MgO из петр. эфира обнаружены: октаэтилхлорин (II), выход 32,5%, а-октаэтилтетрагидропорфин (а-III), т. пл. 138° (из CH_3OH), и немного его изомера (б-III), не выделенного в чистом виде. Из Fe-комплекса «этиопорфина-II» в тех же условиях образуются а-тетрагидропроизводное (а-IV), «этиохлорин II» и следы (б-IV). Из Fe-комплекса II получены: октаэтилоктагидропорфин (V), октаэтилгексагидропорфин (VI), а-III, б-III и II. Описанный ранее (РЖХим, 1957, 15554) красный пигмент очищен и, судя по спектру, является а-тетрагидропорфином (VII). Принимается, что а-изомеры гидрированы в соседних, а б-изомеры — в противолежащих пиррольных циклах. Изучено количественное ступенчатое дигидрирование этих в-в при взаимодействии с хинонами. Приведены и обсуждены данные видимых спектров бактериохлорина, а-III, б-III, V, VI, VII, Cu-комплексов I и а-III, Fe-комплексов I и II, Zn-комплексов I, II, а-III и VI и Zn-комплексов соответствующих *мезо*-тетрафенилпроизводных и кривые спектров а-III, б-III, V и VI. В. Н.

29003. **Структура *d*-уробилина. Грей, Николсон** (Structure of *d*-urobilin. Gray C. H., Nicholson D. C.), Nature, 1957, 180, № 4581, 336—337 (англ.)

Предложена структурная ф-ла для *d*-уробилина $C_{36}H_{42}O_6N_4$ (I R = CH_2CH_2COOH), — лабильного пигмента кала, появляющегося после лечения антибиотиками или при заболевании талассемией. Хлоргидрат I, $[\alpha]D$ + 4,52 — 4,70° (хлф.), при гидрировании в CH_3OH поглощает 2 моля H_2. В продуктах окисления I (CrO_3) обнаружены гематинимид, янтарная к-та и имид метилэтилмалеиновой кислоты. С. Давыдова

См. также: Углеводы и родств. соед. 10824Бх, 10827Бх, 11254Бх. Стероиды 29916—29922. Алкалоиды 11294Бх. Витамины 29844, 29909—29912, 29915. Антибиотики 29848, 29923—29926, 29928; 10914Бх, 10915Бх, 11198Бх, 11199Бх. Аминокислоты и белки 29753, 29754; 11197Бх. Др. природн. соед. 28737; 10843Бх, 10897Бх, 11310Бх

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 29004 — 29686 **№ 9** 10 мая 1958 г.

III

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

(Часть 1)

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *В. И. Елинек, Н. А. Ширяева*

29004. **Использование вторичных энергетических ресурсов на предприятиях химической промышленности.** Феденко М. В., Пром. энергетика, 1957, № 12, 10—12

29005. **Анализ производства в химической промышленности.** Стилсон (Operations research. Application in the chemical industries. Stillson Paul), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 3, Part 1, 402—407 (англ.)

Экономич. анализ взаимосвязи фаз хим. произ-ва, в частности применительно к процессу ферментации. Математич. модель процесса; ур-ния стоимости; планирование; экономич. эффект анализа взаимосвязи фаз произ-ва. Возможности применения описанных методов в других областях хим. пром-сти.

Л. Херсонская

29006. **Применение ультразвука в химии.** Егер (Chemical applications for ultrasonic waves. Yeager Ernest), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1957, 8, № 3, 139—156 (англ.)

Описано применение ультразвука для диспергирования твердых тел и жидкостей, коагуляции и осаждения суспензий, удаления газов из жидкости, инициирования и контроля процесса кристаллизации, ускорения некоторых хим. р-ций, экстракции растительного сырья р-рителями, диализа, осаждения на электродах и для других гетерогенных процессов. Библ. 53 назв.

И. Вольфензон

29007. **Обзор использования радиоактивных изотопов.** Макино, Отомо, Сэнъи гэппо, 1957, 14, № 7, 12—23 (японск.)

29008. **Пормышленное применение продуктов деления.** Робертс (Die industrielle Verwendung von Spaltprodukten. Roberts R.), Atompraxis, 1957, 3, № 6, 208—217 (нем.)

Обзор. Библ. 19 назв.

В. Левин

29009. **Применение радиоактивных изотопов. I.** Кури, Ямадзаки, Кэмикару эндзинияринту, Chem. Engng, 1957, 2, № 6, 554—557 (японск.)

29010 К. **Подъем химической промышленности.** Флореску (A. vegyipar fellendülése. Florescu Mihail. Bukarest, Állami Politikai Könyvkiadó, 1956, 107 l., ill., 1,75 lei) (венг.)

29011 К. **Значение технико-экономических показателей в химической промышленности.** Митрофанович, Хартштейн (Importanţa indicilor tehnico-economici în industria chimică Red. Mitrofanovici V., Hartstein D. Ministerul Industr. Chim. Bucureşti, 1956, 75 p.) (рум.)

29012 К. **Основы промышленной химии. 2 том. Технология неорганических соединений.** Андрлик (Základy priemyselnej chémie. 2. diel. Technológia anorganických zlúčenín. Andrlík Karel. [Překl. z. češ.]. Bratislava, SVTL, 1957, 314 s., il., 16 Kčs) (словацк.)

29013 К. **Атомная энергия в мирных целях. Материалы юбилейн. совещания работн. пром-сти, трансп. и стр-ва, деятелей науки и техн. г. Ленинграда. Июнь 1957 г. Ред.** Комар Е. Г., Крылов Л. Ф., Манойлов В. Е. Л., Госэнергоиздат, 1957, 222 стр., илл.

См. также: Развитие хим. технологии в Германии 27514

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы *В. А. Жужиков, Б. Г. Лукьянов, В. Г. Фастовский*

29014. **Процессы, проводимые под высоким давлением.** Делассю (Aspects industriels des réactions en continu sous hautes pressions. Delassus M.), Génie chim., 1957, 78, № 3, 70—82 (франц.; рез. исп., англ.)

Рассмотрены некоторые процессы, проводимые под высоким давлением: сжатие, перемещение газов и жидкостей, проведение хим. р-ций, конденсация или охлаждение конечных продуктов и их разделение. Указаны методы регулирования этих процессов и перспективы развития отраслей пром-сти, применяющих высокие давления.

З. Хаимский

29015. **К теории течения.** Хюнхен (Beitrag zur Strömungskunde. Hühnchen R.), Technik, 1957, 12, № 9, 626—632 (нем.)

Выведены ур-ния, описывающие движение частиц жидкости, расположенных неглубоко под ее поверхностью под действием газа, движущегося над жидкостью.

В. Реутский

29016. **Взаимодействие между турбулентным потоком воздуха и движущейся поверхностью воды.** Ханратти, Энген (Interaction between a turbulent air stream and a moving water surface. Hanratty Thomas J., Engen James M.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 3, 299—304 (англ.)

Исследовалось взаимодействие между движущимися параллельно турбулентным потоком воздуха и пленкой (П) воды в зависимости от скоростей воды и воздуха

а также от толщины П. Показано, что при постепенном увеличении скорости воздуха происходит изменение поверхности П сначала от гладкой к волнистой, а затем образуется рябь и, наконец, происходит диспергирование воды в воздух. Установлены значения критерия $Re = hU_T\rho_L/\mu_L$ для переходов от одного вида поверхности к другой (h — толщина пленки, U_T — скорость воздуха относительно воды, ρ_L — плотность воды, μ_L — вязкость воды). Эксперим. исследования проводились в прямоугольном канале, причем скорость воздуха изменялась от 1,3 до 60 *м/сек*, а скорость воды от 0,03 до 0,1 *м/сек*. Толщина пленки изменялась от 0,5 до 0,7 *мм*.

Б. Сумм

29017. **Замечания о смешении или диффузии в продольном направлении в неподвижных слоях насадки.** **Эрис, Амундсон** (Some remarks on longitudinal mixig or diffusion in fixed beds. Aris Rutherford, Amundson Neal R.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 2, 280—282 (англ.)

Показано, что для неподвижного слоя насадки значение радиального диффузионного критерия $Pe_ч = 11$. Высказана гипотеза о том, что при достаточно высоких значениях Re пустоты в слое насадки действуют аналогично смесительным камерам струйных смесителей. На основе высказанной гипотезы показано, что при больших значениях Re для сферич. частиц аксиальный диффузионный критерий $Pe_a = 2$.

Б. Сумм

29018. **Вертикальное движение потоков воздушно-водяных смесей. I. Влияние скоростей воздуха и воды на структуру потока, изменение соотношения жидкой и газовой фаз по направлению движения и падение давления.** **Говьер, Радфорд, Данн** (The upwards vertical flow of air-water mixtures. I. Effect of air and water-rates on flow pattern, holdup and pressure drop. Govier G. W., Radford B. A., Dunn J. S. C.), Canad. J. Chem. Engng, 1957, 35, № 2, 58—70 (англ.)

Эксперим. установка состояла из устройств для подачи и измерения кол-в воды и воздуха, гладкой вертикальной трубы с внутренним диам. 25 *мм* и манометров для определения падения давления. Объемная скорость движения воздушно-водяной смеси изменялась от 0,0113 до 1,19 *л/сек* при изменении объемного соотношения между жидкой и газовой фазами от 0 до 348. Т-ра (21°) и давление воздушно-водяной смеси (2,53 *ата*) поддерживались постоянными. В результате аналитич. обработки опытных данных были выведены ур-ния и построены графики, позволяющие устанавливать структуру воздушно-водяного потока, падение давления и отношение объемного состава воздушно-водяной смеси (в конце и начале трубы) в зависимости от объемных скоростей воздуха и воды. Предложенные расчетные ур-ния не являются обобщенными.

В. Реутский

29019. **Определение концентрации твердой фазы в двухфазной среде при движении ее в вертикальной трубе снизу вверх.** **Мирзоева Л. М.**, АзәрбССР Элмләр Акад. хәбәрләри, Изв. АН АзербССР, 1957, № 9, 11—19 (рез. азерб.)

Указывается, что при движении в вертикальной трубе снизу вверх двухфазной системы газ — твердое тело расходная или текущая конц-ия смеси не соответствует действительной ее конц-ии в вертикальном участке трубы вследствие явления «скольжения». Величина «скольжения» σ определяется отношением разности абс. скоростей несущей и псевдоожиженной фаз к скорости несущей фазы $\sigma = (c' - w)/c' = u/c'$, где c' — действительная абс. скорость движения газа в вертикальном участке трубы, *м/сек*; w — абс. скорость движения твердых частиц на том же участке вертикальной трубы, *м/сек*. Для определения действительной конц-ии твердых частиц в потоке предлагается ур-ние: $K_G = K_G/(1 - \sigma)$, где K_G — действительная конц-ия твердых частиц в потоке, *кг/кг*; K_G — весовая конц-ия твердых частиц в потоке при условии отсутствия «скольжения», т. е. текущая весовая конц-ия, *кг/кг*.

С. Крашенинников

29020. **Высокоскоростные газовые потоки с взвешенными твердыми материалами.** **Адам** (Feststoffbeladene Luftsrömung hoher Geschwindigkeit. Adam Otto), Chem.-Ingr-Techn., 1957, 29, № 3, 151—159 (нем.; рез. англ., франц.)

Экспериментально исследованы газовые потоки со взвешенными твердыми частицами при скоростях 30—100 *м/сек*. Опыты проводились в медной трубке с внутренним диам. 50 *мм* и длиной 20 *м*. Исследуемый твердый материал (в основном частицы мела и кварца) подавался в спец. щель на входе в трубу, в конце трубы воздух очищался в рукавном фильтре. Установлено, что на характер потоков решающее влияние оказывают, кроме скорости питания, также еще и другие физ. свойства твердых частиц, особенно их эластичность. Взаимные столкновения частиц не оказывают значительного влияния на коэф. сопротивления при малых и средних конц-иях твердых частиц по сравнению со столкновениями частиц со стенками. Показано, что к исследуемым потокам можно применять основные положения кинетич. теории газов. Для таких потоков экспериментально наблюдаются две характерные области: 1-я область, когда число столкновений частиц о стенки больше числа столкновений частиц друг с другом, и 2-я область, когда число взаимных столкновений частиц больше числа столкновений со стенкой. В 1-й области наблюдается линейная зависимость коэф. сопротивления от конц-ии твердых частиц, во 2-й области коэф. сопротивления не зависит от конц-ии.

И. Слободяник

29021. **О гидродинамике ситчатых барботажных тарелок. Сообщение I.** **Носков А. А., Соколов В. Н.**, Тр. Ленингр. технолог. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 39, 110—126

На основании рассмотрения ур-ний, характеризующих движение двухфазного потока, образующегося на ситчатой тарелке в процессе барботажа, показано, что определяющими критериями являются W^2/gh, $\Delta ph/\sigma$ и $\gamma_ж h^2/\sigma$ и симплексы $\gamma_г/\gamma_ж$ и L/G (W — скорость газа, *м/сек*; h — определяющий линейный размер, *м*; σ — поверхностное натяжение, *кгм/м²*; $\gamma_г$ и $\gamma_ж$ — уд. веса газа и жидкости, *кг/м³*; L и G — расходы жидкости и газа, *кг/сек*; g — ускорение силы тяжести, *м/сек²*; Δp — сопротивление орошаемой тарелки, *кг/м²*). Для определения влияния вязкости на Δp были измерены значения Δp в колонке диаметром $D = 38$ *мм* с ситчатой тарелкой (диаметр отверстия $d = 2$ *мм*, шаг 6 *мм*), орошаемой водой и водн. р-рами глицерина, при W, равной 0,2—3 *м/сек*. Установлено, что Δp не зависит от вязкости жидкости. В качестве h предложено принимать высоту переливного порога. Различают две зоны пенного режима: 1-я зона характеризуется ячеистой структурой пены, которая нарушается при высоких скоростях газа, 2-я зона характеризуется наличием большого кол-ва брызг и витающих капель в пространстве между тарелками. При дальнейшем увеличении W возникает режим разбрызгивания. Переход от 1-й зоны ко 2-й происходит при значении критерия Фруда $Fr = 1 \div 1,3$. Началу инжекционного режима соответствует $Fr \approx 5$. Проведены опыты по определению Δp на однотарелочной модели ректификационной колонны диам. 125 *мм*. В качестве рабочих жидкостей были применены вода, керосин и водн. р-р глицерина. Опыты проводились

с тарелками трех типов, отличавшихся диаметром и шагом отверстий, высотой переливного порога. Введены следующие ур-ния: для 1-й зоны пенного режима (Fr < 1), $\Delta p \cdot h / \sigma = 3{,}8 \times 10^{-4} (w^2 / gh)^a (\gamma_ж h^2 / \sigma)^{0{,}91} \times \times (\gamma_г / \gamma_ж)^{-0{,}87} (L / G)^{0{,}135} \Gamma_1^{-0{,}81}$; для 2-й зоны пенного режима (Fr > 1,3); $\Delta p \cdot h / \sigma = 5{,}9 \times 10^{-2} (W^2 / gh)^b \times \times (\gamma_ж h^2 / \sigma)^{0{,}91} (L / G)^{0{,}135} \Gamma_1^{-1{,}1}$. Значения констант a и b, симплекса $\Gamma_1 = nd^2 / D^2$ (n — число отверстий в тарелке) зависят от конструкции тарелки. В. Коган

29022. **О гидравлических сопротивлениях в трубках малого диаметра. Гусак И. В.,** Тр. Кишиневск. с.-х. ин-та, 1957, 15, 15—25

Проведено эксперим. исследование гидравлич. сопротивления гладких трубок из красной меди диам. 5,5 и 3,8 *мм*. Изучено падение давления вследствие трения о стенки трубки и преодоления сопротивления при входе. Установлено, что для трубок малого диаметра имеющиеся расчетные ур-ния для определения коэф. внешнего трения λ дают заниженные по сравнению с опытными данными значения. Для трубок диам. 5,5 *мм* λ в ламинарной области рекомендуется рассчитывать по ур-нию $\lambda = 26{,}37/\mathrm{Re}^{0{,}89}$, а в турбулентной области: $\lambda = 0{,}2253/\mathrm{Re}^{0{,}25}$. Для трубок диам. 3,8 *мм* в ламинарной области $\lambda = 75/\mathrm{Re}$ и в турбулентной $\lambda = 0{,}3166/\mathrm{Re}^{0{,}25}$. Найдено, что с изменением диаметра трубки изменяются зависимость λ от Re и границы ламинарного и турбулентного течения жидкости. Отмечается, что падение давления при входе в трубку, торцевая поверхность которой совпадает с плоской стенкой, зависит от Re. Найденные значения коэф. сопротивления $\zeta_{вх}$ при входе в трубку значительно превосходят табличное, равное $\zeta_{вх} = 0{,}5$.

С. Крашенинников

29023. **Выбор циклонов для очистки воздуха. Китаура,** Кагаку кагаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 5, 319—321 (японск.)

29024. **Расчеты мешочных фильтров для очистки воздуха. Ии,** Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 2, 112—113 (японск.)

29025. **Электрофильтры в химической промышленности. Применение, стоимость и условия работы. Хейнрих, Андерсон** (Electro-precipitators in the chemical industry. Their applications, cost and operation. Heinrich R. F., Anderson J. R.), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 2, 75—78 (англ.)

29026. **Скруббер Вентури. Су Гэн-вэнь,** Хуасюэ шицзе, 1957, 12, № 11, 523—526, 527 (кит.)

Обзор. Библ. 10 назв. Г. Фонарева

29027. **Пенный аппарат как пылеуловитель. Зайцев М. М., Тарнавский И. Л.,** Тр. Гос. н.-и. ин-та по пром. и сан. очистке газов, 1957, вып. 1, 133—139

Исследован пенный аппарат (ПА), представляющий собой газопромывное устройство, в котором газ пропускается снизу через слой воды, находящийся над ситчатой тарелкой толщиной 5,5 *мм* с отверстиями диам. 3,5 *мм* и шагом между ними 12 *мм*. Сообщаются результаты опытной проверки эффективности ПА при очистке газа от пыли в лабор. и промышленных условиях. При испытании лабор. модели ПА производительностью 250—300 *м³/час* на летучей золе, имеющей 82% частиц < 15 μ, с конц-ией пыли в воздухе 0,7—2,4 *г/нм³*, получена степень очистки газа $\eta_{ог} = 92{,}6 \div 97{,}5\%$. Предельная скорость газа в ПА 1,7 *м/сек*, расход воды до 2 *л/м³*, гидравлич. сопротивление 25—40 *мм* вод. ст. При очистке от свинца вентиляционного воздуха типографии ПА показал $\eta_{ог} = 82{,}9\%$; на отходящих газах карбидных печей $\eta_{ог} = 74 \div 80\%$; на газах ферросплавной печи $\eta_{го} = 70\%$; на саже $\eta_{го} = 10 \div 11\%$. Сделан вывод о возможности применения ПА для очистки газа от пыли с частицами 2,5—10 μ. Ю. Скорецкий

29028. **Номограмма для определения производительности барабанных и дисковых фильтров на основании данных, полученных на листовом фильтре** (Nomogram for sizing drum and disc filters from leaf test data. Nomogram № 11), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 4, 212 (англ.)

29029. **Фильтровальные ткани из стекловолокна. Пискарев И. В.,** Легкая пром-сть, 1957, № 7, 8—9

Перечисляются преимущества, которыми обладают ткани из стекловолокна, при применении их в качестве фильтрующих перегородок. Приведены результаты анализа механич. и физ. свойств различных образцов ткани из стекловолокна. Л. Елкин

29030. **Сжатие порошков. Кавакита,** Кагаку, 1956, 26, № 3, 149—150 (японск.)

Исследовано сжатие различных сухих порошков (MgO, KCl, $MgSiO_3$, $CaCO_3$, тальк, бентонит, сахар) с размером частиц 100—300 меш. Каждый порошок в кол-ве 5 *г* помещался в закрытую с одного конца стальную трубку площадью поперечного сечения 2 *см²* и подвергался сжатию поршнем под действием силы P от 0 до 10 136 *кг*. Во время сжатия отмечался ряд значений P и соответствующих им значений объема сжимаемого порошка V. На основании полученных данных вычислялся коэф. сжатия $C = (V_0 - V)/V_0$, где V_0 — объем несжатого порошка. Установлено, что при небольших значениях P величина C пропорциональна величине P. При средних значениях P (до ~5000 *кг*) величина $C = kP/(1 + kP)$, где k — постоянная. При больших значениях P величина C асимптотически приближается к некоторому предельному значению C_∞. Величина C_∞ изменяется в пределах от 35,71% для $CaCO_3$ до 74,07% для MgO. Найдено, что для всего исследованного диапазона P справедливо ур-ние $P/C = 1/(ab) + (1/a)P$, где a и b — постоянные. Установлено, что после прекращения действия поршня сжатые порошки несколько увеличивают свой объем (до 9,09% для талька). Это объяснено расширением воздуха, задержавшегося в процессе сжатия в порах порошка, и эластичными свойствами структуры сжатого порошка. М. Гусев

29031. **Фильтры и фильтрующие среды. Осгуд** (Filters and filtering media. Osgood G.), Manufact. Chemist, 1957, 28, № 12, 545—548, 553 (англ.)

Обзор. В. Жужиков

29032. **Смешение воздухом. Като.** Яманаси дайгаку когакубу кэнкю хококу, Repts Fac. Engng Yamanashi Univ., 1956, № 7, 111—113 (японск.; рез. англ.)

Смешение производилось в вертикальной стеклянной колонке диам. 90 *мм*. Воздух подавался снизу через пористый диск. В системе (С) вода — бензол и вода — CCl_4 значения крит. скорости воздуха $W_{кр}$, характеризующей полное смешение, возрастают с уменьшением отношений воды к бензолу и воды к CCl_4. В С вода — стеклянные шарики и вода — песок $W_{кр}$ пропорциональна диаметру частиц в степени 1,4 и конц-ии твердой фазы в степени 0,32. Для С вода — песок $W_{кр}$ несколько выше, чем в С вода — стеклянные шарики. М. Панфилов

29033. **Изучение эффективности смешения порошков с помощью радиоактивных изотопов. Инаи, Хирахара** (Inai Kenjiro, Hirahara Eiji), Хиросима дайгаку когакубу кэнкю хококу, Bull. Fac. Engng, Hiroshima Univ., 1957, 6, № 1, 1—6 (японск.; рез. англ.)

Предлагается метод определения эффективности и скорости смешения твердых порошкообразных систем

при помощи добавляемых в систему радиоактивных изотопов. Предварительное изучение рекомендуемого метода осуществлялось на системе $BaS^{*}O_4 - Na_2CO_3$. Установлено, что при данном числе оборотов мешалки максим. степень смешения достигается за определенный промежуток времени, после чего при дальнейшем перемешивании системы эффективность смешения начинает снижаться. Число оборотов мешалки, соответствующее случаю достижения максим. степени смешения за миним. промежуток времени, устанавливалось на основании анализа эксперим. результатов.

С. Крашенинников

29034. **Автоматизация опытного центробежного насоса 10Н8 × 4.** Каримов Н. Г., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1957, № 9, 28—30

29035. **Прибор и схема регулирования для масляного торцового уплотнения насосов и контакторов.** Кожемякин Н. А., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1957, № 9, 21—22

29036. **Получение вакуума и его применение в химической промышленности.** Бахман (La production du vide et son emploi dans l'industrie chimique. Bachmann Pierre), Indicateur industr., 1957, 38, № 667, 3 (франц.)

29037. **Осевой компрессор. Части 1, 2.** Уэда. Рюсан, J. Sulphuric Acid. Assoc. Japan, 1957, 10, № 4, 10—13; № 5, 191—195 (японск.)

29038. **Номограмма для определения влажности сжатого воздуха.** Дейвис (Humidity of compressed air. Davis D. S.), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 12, 680 (англ.)

29039. **Распределение температур в ламинарном потоке при входе в круглую трубу.** Сибахаяси, Сугино (On the temperature distribution at the laminar inlet in a circular pipe. Sibahayasi Minoru, Sugino Eitaro), Proc. 6th. Japan Nat. Congr. Appl. Mech., 1956. Tokyo, 1957, 389-396 (англ.)

29040. **Теплоотдача и сопротивление трению для азотной кислоты.** Вольф, Грей, Рис (Heat transfer and friction characteristics of red and white fuming nitric acid. Wolf H., Gray F. L., Reese B. A.), Jet Propuls., 1956, 26, № 11, 979—984 (англ.)

Получены коэф. теплоотдачи и сопротивления для дымящих азотных к-т (красной и белой) в диапазоне $Re = 38\,000 \div 450\,000$. При отсутствии отложений в трубах фактор теплоотдачи $j = 0{,}030\ Re^{-0{,}2}$ не изменяется при увеличении давления от 4,5 до 22 *кг/см²*, но уменьшается с ростом т-ры. Обнаружено быстрое отложение осадков на стенках трубы, особенно в случае красной дымящей к-ты, что снижает теплоотдачу на 55% уже за 7 мин.

В. Басевич

29041. **Коэффициент теплоотдачи в условиях вынужденной конвекции.—** (Heat-transfer coefficient for natural convection.—), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 11, 622 (англ.)

Составлена номограмма для определения коэф. теплоотдачи (h, *ккал/м² час град*) в условиях вынужденной конвекции воздуха, основанная на ур-нии Нуссельта — Гребера: $h = 23{,}7 \cdot L^{-0{,}05} \cdot d^{-0{,}16}(pw)^{0{,}79} \cdot b$, где L — длина трубы, *м*; d — диаметр трубы, *м*; p — давление газа, *ата*; w — линейная скорость газа, *м/сек*; b — коэф., зависящий от т-ры газа.

Ю. Петровский

29042. **Установившееся турбулентное движение газа в круглых трубах.** Лемехов Е. Е., Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 13, 161—168 (рез. англ.)

Проведено теоретич. рассмотрение вопроса о зависимости трения и теплоотдачи при движении газа в трубах круглого сечения от критерия Pr и разности т-р. Выяснена зависимость поправок к средним величинам, которые применяются при рассмотрении движения газа, от различных параметров потока. Установлено, что при небольших разностях т-р трение и теплопередача зависят от Pr в небольшой степени. Указано, что рассмотрение турбулентного потока в виде турбулентного ядра и ламинарного пограничного слоя в случае небольших разностей т-р дает удовлетворительное соответствие с результатами эксперимента и поэтому может быть использовано при исследовании движения газа в круглых трубах; в случае больших разностей т-р приведенные результаты должны быть подвергнуты эксперим. проверке.

С. Крашенинников

29043. **Теплоотдача к воде в закритической области.** Диккинсон, Уэлш (Heat transfer to supercritical water. Dickinson N. L., Welch C. P. Paper. Amer. Soc. Mech. Engrs. 1957, №-HT-7, 7 pp., ill.) (англ.)

Исследована теплоотдача от нагреваемой электрич. током трубы из нержавеющей стали диам. 7,6 *мм* и длиной 122 *мм* к движущейся внутри нее воде в закрит. области. Т-ра стенки трубы измерялась хромель-алюмелевыми термопарами, расположенными равномерно по ее длине в 9 точках. Т-ра жидкости в данном сечении трубы определялась по увеличению энтальпии по сравнению с известным ее значением на входе; изменение энтальпии предполагалось пропорциональным длине трубы. Опыты проводились при давлении $P = 316$ *кг/см²* и т-рах жидкости 80—540° и в более узком температурном интервале при $P = 246$ *кг/см²*. Весовая скорость G изменялась в пределах $(8 \div 12)\ 10^6$ *кг/м² час*, тепловая нагрузка составляла $(760 \div 1570)\ 10^3$ *ккал/м² час*. Установлено, что при т-рах поверхности нагревания до 350° эксперим. данные отображаются ур-нием: $Nu = 0{,}023\ Re^{0{,}8} Pr^{0{,}4}$; физ. свойства взяты при т-ре жидкости. При т-рах поверхности нагревания 425—540° эксперим. данные представлены ур-нием: $h/(GC_p) = 0{,}00189$, где h — коэф. теплоотдачи, C_p — теплоемкость при т-ре поверхности трубы. В области т-р поверхности нагревания 350—425° эксперим. значения h выше теоретических.

Р. Артым

29044. **Теория теплообмена в дефлегматорах и конденсаторах.** Суковатый (Teorie výměny tepla v deflegmátorech a kondensátorech. Sukovatý J.), Kvasný průmysl, 1955, 1, № 12, 274—275 (чешск.; рез. русск., нем.)

29045. **Лучистый теплообмен в замкнутом газовом объеме.** Хоттел, Коэн (Radiant heat exchange in a gas-filled enclosure. Hottel H. C., Cohen E. S. Paper. Amer. Inst. Chem. Engrs., 1957, № HT-23, 36 pp., ill.) (англ.)

Приведены расчеты по лучистому теплообмену в замкнутом объеме, напр. в промышленных печах, где задача сводится к нахождению полей т-р в излучающих устройствах и стенках печи. Поверхность или объем поглощения и излучения расчленяется на малые участки с изотермич. полями, для которых составляются интегральные ур-ния. Рассмотрены случаи взаимного лучистого обмена: двух поверхностей с диатермичной и поглощающей средой; поверхности и газовой среды; двух газовых сред. Излучателем является газовая зона и поверхность. Рассмотрен случай излучения и поглощения реального газа и отличие его характеристик от монохроматич. идеального газа. Составлен энергетич. баланс с учетом лучистого, конвективного обменов и энтальпии потока от излучающего источника.

Н. Кондуков

29046. **Исследование термодинамического цикла паровой холодильной машины с регенерацией.** Михальская Р., Холодильн. техника, 1957, № 4, 42—47

29047. **Развитие искусственного холода в Армении.** Мирзоянц П., Холодильн. техника, 1957, № 4, 53—54

29048. Сравнительные характеристики фреонов и других основных хладагентов. Асано, Рэйто, Refrigeration, 1957, 32, № 353, 20—21 (японск.)

Приведены свойства фреонов 11, 12, 141 и 226, а также свойства CH_3Cl, NH_3 и SO_2 как хладагентов.

М. Гусев

29049. Влияние отлагающегося льда на работу испарителей. Комедера (The effect of ice formation on evaporators. Komedera M.), Heat. and Ventilat. Engr, 1957, 31, № 364, 190—194 (англ.)

Рассмотрены факторы, оказывающие влияние на теплоотдачу от воздуха с высокой влажностью к трубкам испарителя. Получено ур-ние для определения времени t, в течение которого внешний радиус трубы увеличивается от R_1 до R_2: $t = [\varrho \cdot r \cdot (R_2^2 - R_1^2)/(2\lambda\Theta_d)]\lg(R_2/R_1)$, где ϱ и r — плотность и скрытая теплота плавления льда; λ — коэф. теплопроводности; $\Theta_d = \Theta_2 - \Theta_1$, Θ_1 и Θ_2 — разности между т-рой хладагента и т-рами внешней поверхности металлич. трубы и наружной поверхности образовавшегося льда. Обсуждены различные методы автоматич. включения размораживающего устройства и показано, что лучшие результаты дает датчик, реагирующий на изменение скорости воздуха или его давления перед испарителем. Для ребристых трубок рекомендуется расстояние между ребрами не менее 9, 12 и 18 *мм* для трубок диам. 9, 18 и 25 *мм* соответственно.

А. Ровинский

29050. Влияние барботажа и перемешивания на коэффициент массопередачи в жидкостях. Джонсон, Сайто, Полейес, Хауген (Effect of bubbling and stirring on mass transfer coefficients in liquids. Johnson D. L., Saito Hirotaro, Polejes J. D., Hougen O. A.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 3, 411—417 (англ.)

Изучено влияние условий барботажа и перемешивания жидкости на массопередачу от пузырьков газа к поверхности взвешенных частиц катализатора. В реакторе (Р) с внутренним диам. 125 *мм* и высотой 300 *мм*, рассчитанном на давление до 85 *кг/см²* и т-ру до 340°, осуществлялась гидрогенизация α-метилстирола на палладиевом катализаторе с образованием кумена; в этой р-ции определяющим является сопротивление переносу водорода со стороны жидкости. Р снабжен мешалкой со сменными лопастями, вращающимися со скоростью 130—800 об/мин; газообразный водород подавался через кольцевой распределитель с 25 отверстиями диам. 0,35 *мм*, обращенными вниз, отстоящий на расстоянии 12 *мм* от дна Р. Опыты проводились при различных скоростях вращения мешалки, кол-вах водорода, т-рах, давлениях, составах жидкости, кол-вах катализатора, числах лопастей, при наличии и отсутствии продольных перегородок. Показано, что суммарное сопротивление массопередаче от пузырька газа к частице катализатора в единице объема жидкости слагается из сопротивления переносу (R_b) со стороны жидкости, окружающей пузырек газа, и сопротивления переносу (R_S) со стороны жидкости, окружающей твердую частицу катализатора, причем $R_b = A \cdot x^{0,75} z^{-1,67}$ и $R_S = B(\rho_S/m) z^{-0,75}$, где $x = \sigma/(\mu V_S)$; $z = D^2 N \rho/\mu$ — модифицированный Re; σ — поверхностное натяжение; μ — вязкость; ρ — уд. вес жидкости; ρ_S — уд. вес твердых частиц; D — диаметр мешалки; N — скорость вращения мешалки; m — кол-во катализатора в единице объема жидкости; V_S — скорость газа; константы A и B зависят от конструкции сосуда, мешалки, перегородок, распределителя газа. При высоких скоростях газа значительно возрастают его потери и затрачиваемая мощность, что не компенсируется соответствующим увеличением массопередачи. Эксперим. данные и визуальные наблюдения, проведенные в стеклянном Р, хорошо согласуются с теоретич. выводами.

Ю. Петровский

29051. Влияние звуковой энергии на массообмен при контактировании твердого материала и газа. Ходжинс, Гофман, Бэй (The effect of sonic energy on mass transfer in solid-gas contacting operations. Hodgins J. W., Hoffman T. W., Pei D. C.), Canad. J. Chem. Engng, 1957, 35, № 1, 18—24 (англ.)

Проведено исследование влияния звуковых колебаний на процесс массопередачи в системе нафталин — воздух. Найдено, что наибольшая скорость сублимации нафталина с поверхности стеклянных шариков достигается при резонансной частоте звуковых колебаний. Отмечается значительное влияние акустич. свойств камеры испарения на ускорение процесса массообмена. Сила звука в опытах достигала 160 *дб* при частоте 12 *кгц*. Опыты проводились как при стационарном слое твердой фазы, так и при псевдоожижении. Опыты обрабатывались в виде зависимости фактора массопередачи J_D от Re. Найдено, что наибольшая скорость массопередачи достигалась при неподвижном слое твердой фазы при малых Re для газа и при низких частотах звука. При Re = 860 ÷ ÷2500 влияние звуковых колебаний на процесс массопередачи менее значительно (при Re = 860 наблюдалось начало псевдоожижения). При Re > 2500 звук не влияет на процесс массопередачи.

Е. Баклицкий

29052. Проницаемые вентили. Роджерс, Станнетт, Шварц (Permeability valves. Rogers C. E., Stannett Vivian, Swarc Michael), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 11, 1933—1936 (англ.)

Кол-во газа, проходящее через проницаемую перегородку, определяется соотношением: $R = P(\Delta p/L)$, где Δp — разность давлений по обе стороны перегородки толщиной L, а P — коэф. пропорциональности, в большинстве случаев являющийся функцией давления и т-ры. Для перегородок, образованных из нескольких слоев проницаемых материалов, для каждого из которых P не зависит от давления, величина R при постоянной т-ре не зависит от направления потока, т. е. от относительного расположения слоев различных материалов. Если P зависит от давления, то при изменении направления потока величина R будет изменяться. Для частного случая двухслойной перегородки получены теоретич. соотношения, определяющие R. Установлено, что если для одного материала P изменяется с давлением быстро, а для другого значительно медленнее (или совсем не изменяется), то двухслойная мембрана будет обладать бо́льшей проницаемостью в том случае, когда слой первого материала находится на стороне более высокого давления, и наоборот. Для проверки сделанных выводов исследовано проникновение водяных паров через двухслойную перегородку, образованную пленкой пластифицированной этилцеллюлозы толщиной 0,25 *мм* и пленкой нейлона толщиной 0,11 *мм*; для первой из них P сильно зависит от давления, а для второй эта зависимость выражена слабо. Избыточное давление водяных паров в опытах составляло 4—20 *мм* рт. ст. Опытные данные хорошо соответствуют расчетным, полученным на основании теоретич. соображений.

Ю. Петровский

29053. Применение каскадного способа для осуществления высокоэффективных процессов разделения. Макисима, Кагаку, 1957, 27, № 7, 365—366 (японск.)

29054. Расчет числа теоретических тарелок при ректификации идеальной двухкомпонентной смеси. Тум (Direkte Berechnung der theoretischen Bodenzahl bei Destillation idealer Zweistoffgemische mit unterschiedlichen Verdampfungswärmen und bei

endlichem Rücklaufverhältnis. Thum Otto), Chem.-Ingr-Techn., 1957, 29, № 10, 675—678 (нем.; рез. англ., франц.)

Приведено ур-ние для расчета числа теоретич. тарелок при ректификации идеальной бинарной смеси с конечным флегмовым числом и с учетом различающихся скрытых теплот испарения компонентов.

В. Коган

29055. Определение расхода тепла при периодической ректификации. Стил, Уибер (Evaluation of the heat requirements in batch distillation operations. Stiehl J. G., Weber James H.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 3, 391—394 (англ.)

Предложен точный метод определения тепловых нагрузок куба и конденсатора колонны (К) при периодич. ректификации бинарных смесей, являющийся развитием известного метода расчета К для непрерывной ректификации с помощью энтальпийной диаграммы. Предполагается, что удерживающей способностью К можно пренебречь. Приведен расчет тепловой нагрузки куба и конденсатора К, работающей при неизменном составе дистиллята, и К, работающей при постоянном значении флегмового числа.

Ю. Петровский

29056. По поводу замечаний И. Н. Ципариса к статье «Основные принципы выбора растворителя для разделения азеотропных систем методом экстрактивной дистилляции». Кафаров В. В., Гордиевский Л. А., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 3, 497—498

Ответ на дискуссионную заметку И. Н. Ципариса (РЖХим, 1957, 21677). Подчеркивается, что в качестве разделяющего агента в процессе экстрактивной ректификации рекомендуется применять в-во, обеспечивающее значительное различие в «температурных депрессиях» компонентов исходной смеси и не дающее азеотропной смеси ни с одним из компонентов смеси.

В. Коган

29057. Дископленочный абсорбер. Тимкин Н. И., Хим. пром-сть, 1957, № 5, 308

Для взаимодействия SO_2 с р-рами Na_2SO_3 применен агрегат из двух последовательно соединенных дископленочных абсорберов (А). А представляет собой горизонтальный цилиндр из винипласта диам. 820 *мм* и длиной 2000 *мм*. По оси А смонтирован вал, на котором укреплено 11 винипластовых дисков диам. 800 *мм*; каждый диск имеет 600 отверстий диам. 12 *мм* по периферии и 600 отверстий диам. 7 *мм* ближе к центру. Нижняя часть каждого А залита р-ром, который подается в первый А, перетекает в другой и удаляется из установки; вал А вращается со скоростью 150 об/мин. По сравнению с ранее употреблявшейся башенной установкой съём продукта на 1 $м^3$ реакционного объема увеличивается с 0,28 до 3 *т/сутки*, содержание SO_2 в отходящих газах уменьшается от 1,2 до 0,2%, содержание H_2S уменьшается от 1,0 до 0,1%, а расход электроэнергии увеличивается с 20 до 32 *квт/час*.

А. Ровинский

29058. Расчеты по экстракции. Сравнение графического и аналитического методов. Дейвис (Extraction calculations, a comparison of graphical and analytical methods. Davis D. S.), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 12, 662—663 (англ.)

29059. Экстракция в системе жидкость — жидкость. Часть IX. Частные коэффициенты массопередачи в насадочной колонне. Гейлер, Пратт (Liquid — liquid extraction. Part IX. A further stuidy of individual film coefficients for a packed column. Gayler R., Pratt H. R. C.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1957, 35, № 4, 267—272 (англ.)

Исследован процесс массопередачи в системе этилацетат — вода в стеклянной колонне диам. 150 *мм*, заполненной насадкой (Н) из колец Рашига размером 25 *мм*. Высота слоя Н составляла 37 и 90 *см*. Опыты выполнены при постоянной линейной скорости дисперсной фазы $V_d = 15$ *м/час* и переменной линейной скорости сплошной фазы $V_c = 6 \div 24$ *м/час*; а также при $V_c = 10{,}7$ *м/час* и $V_d = 6 \div 24$ *м/час*. Полученные данные описываются ур-ниями: $K_d \varepsilon x^{1+m}/V_d = 6{,}4 \cdot 10^{-5} (\mathrm{Re}_d^0)^{0{,}5} \{1 + V_c x/[V_d (1-x)]\}$ и $K_c \varepsilon x^{1+m}/V_d = 5{,}3 \cdot 10^{-5} (\mathrm{Re}_d^0)^{0{,}5} \{1 + V_c x/[V_d (1-x)]\}$ где K_c, K_d — коэф. массопередачи сплошной и дисперсной фаз, *м/час*; ε — свободный объем Н; x — удерживающая способность Н по отношению к дисперсной фазе; $m = 0{,}45 - 0{,}00786\, d_p$ (d_p — размер Н, *мм*); $\mathrm{Re}_v^0 = d_{VS}^0 \bar{v}_0 \rho/\mu$, где d_{VS}^0 — характерный диаметр капли *м*, v_0 — характерная скорость капли, *м/час*, ρ — плотность, *кг/м³*; μ — вязкость, *кг/м·час*. Установлено, что K_c уменьшается за счет продольного перемешивания и образования струй. Часть VIII см. РЖХим, 1956, 80339.

К. Сакодынский

29060. Экстракция в системе жидкость — жидкость. Часть X. Общие коэффициенты массопередачи при экстракции ацетона в насадочной колонне. Гейлер, Пратт (Liquid — liquid extraction. Part X. Overall mass transfer coefficients on an area basis for the extraction of acetone in packed columns. Gayler R., Pratt H. R. C.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1957, 35, № 4, 273—291 (англ.)

Исследован процесс массопередачи при контактировании ацетона с водой и 4 р-рителями (этилацетатом, бутилацетатом, толуолом и дихлорэтиловым эфиром) в насадочной колонне диам. 100 *мм* при высоте слоя насадки 0,6; 1,2 и 3 *м* (кольца Рашига размером 12 *мм*). Для системы вода — ацетон — бутилацетат процесс массопередачи исследован также в насадочных колоннах диам. 150 и 300 *мм* с высотой слоя насадки 2,4 *м*, заполненных кольцами Рашига 12 и 37 *мм*. Получены данные по равновесному распределению ацетона между водой и указанными 4 р-рителями при т-рах 15—25°. Результаты опытов выражены посредством общих коэф. массопередачи $K_{oc} \cdot F_m$, вычисляемые по ур-нию: $K_{oc} \cdot a \cdot F_m = (NTU)_{oc} V_c / h$, где a — поверхность контакта фаз, $м^2/м^3$; $(NTU)_{oc}$ — число единиц переноса; h — высота слоя насадки, *м*; V_c — скорость сплошной фазы, *м/час*; при этом $a = 6V_d/(d_{VS}^0 \bar{v}_0)$, где V_d — скорость дисперсной фазы, *м/час*; d_{VS}^0 — характерный диаметр капли, *м*; $\bar{v}_0$ — характерная скорость капли, *м/час*. Значения $K_{oc} \cdot F_m$ сопоставлены со значениями, вычисленными по частным коэф. массопередачи согласно ур-нию: $1/K_{oc} = 1/K_c + 1/HK_d$, где K_c — частный коэф. массопередачи в сплошной фазе (*м/час*), K_d — частный коэф. массопередачи в дисперсной фазе (*м/час*), H — коэф. распределения. Установлено, что для переноса ацетона из водн. фазы в р-ритель опытные значения $K_{oc} F_m$ превышают вычисленные на 50—200%; этот результат приписывают образованию микроволн на поверхности раздела фаз. Для переноса ацетона из р-теля в водн. фазу опытные значения $K_{oc} \cdot F_m$ меньше вычисленных на 20—50%.

К. Сакодынский

29061. Экстракция в системе жидкость — жидкость. Часть XI. Данные по массопередаче при экстракции уранилнитрата в насадочной колонне. Смит, Торнтон, Пратт (Liquid — liquid extraction. Part XI. Mass transfer data for the extraction of uranyl nitrate in a packed column. Smith L. E., Thornton J. D., Pratt H. R. C.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1957, 35, № 4, 292—300 (англ.)

Исследован процесс массопередачи при экстракции

уранилнитрата метилизобутилкетоном в колонне из боросиликатного стекла диам. 100 *мм* с насадкой из колец Рашига диам. 12 *мм* при высоте слоя насадки 1,2 *м*. Получены данные по равновесному распределению уранилнитрата в этой системе. Опыты выполнены при экстракции уранилнитрата из водн. фазы в органич. и в противоположном направлении. В одной части опытов линейная скорость сплошной фазы (воды) была постоянной $V_c = 7,3$ *м/час*, а скорость дисперсной фазы (метилизобутилкетона) изменялась в пределах $V_d = 3,6 \div 21,2$ *м/час*. В другой части опытов была постоянной $V_d = 11$ *м/час*, а V_c составляла 3,6—21 *м/час*. Полученные результаты выражали через значения общего коэф. массопередачи (см. пред. реф.). Сделан вывод о применимости разработанного метода приближенного расчета скорости массопередачи в насадочной колонне для экстракции уранилнитрата. К. Сакодынский

29062. **Экстракция в системе жидкость — жидкость в пульсационной колонне с перфорированными тарелками. Ли, Ньютон** (Liquid-liquid extraction in a pulsed perforated-plate column. Li W. H., Newton W. M.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 1, 56—62 (англ.)

Исследован процесс экстракции в системе толуол — бензойная к-та — вода. Колонна (К) внутренним диам. 50 *мм* состояла из 11 секций, каждая высотой 50 *мм*. На тарелках (Т) имелось по 85 отверстий диам. 1,5 *мм*: общая доля свободного сечения составляла 8,5%. Пульсации осуществлялись насосом с диаметром плунжера 76 *мм*, при частоте от 0 до 110 в 1 мин. К заполняли водн. р-ром бензойной к-ты, а затем пускали противотоком толуол. В конце опыта питание прекращали, измеряли толщину слоя толуола на каждой Т, отбирали пробы воды с каждой Т и анализировали на содержание бензойной к-ты. Конц-ия бензойной к-ты в толуоле определялась по материальному балансу. В качестве дисперсной фазы использовали как толуол, так и водн. р-р бензойной к-ты. Результаты опытов выражали в значениях общего коэф. массопередачи k в зависимости от Re, который вычислялся для значений вязкости и плотности смеси среднего состава, скорости потока, определяемого по объему жидкости, вытесняемой плунжером и доле свободной поверхности Т. Обнаружено, что при постоянной скорости потоков и $Re = 400 \div 1200$ величина k зависит от $Re^{0,175}$ (ламинарный режим), а при $Re = 1200 \div 1800$ k зависит от $Re^{1,07}$ (турбулентный режим). При $Re > 1800$ наступает захлебывание. Основное сопротивление массопередаче представляет пленка толуола. Исследовано также влияние изменения пульсаций и скорости потоков водн. р-ра бензойной к-ты и толуола на k. В ламинарном режиме k зависит от скорости водн. фазы в степени 0,11, а от скорости потока толуола в степени 0,55, в турбулентном режиме k зависит от скорости водн. фазы в степени 0,23, а от скорости потока толуола в степени 1,2. К. Сакодынский

29063. **Математическое исследование роста кристаллов в каскаде мешалок. Робинсон, Робертс** (A mathematical study of crystal growth in a cascade of agitators. Robinson J. N., Roberts J. E.), Canad. J. Chem. Engng, 1957, 35, № 3, 105—112 (англ.)

Выведены ур-ния для определения кол-ва образующихся кристаллов и распределения их по размерам при кристаллизации р-ра в каскаде мешалок с идеальным перемешиванием; распределение кристаллов по размерам является простой функцией средней продолжительности их пребывания в аппаратуре. С увеличением числа мешалок в каскаде распределение частиц по размерам становится более равномерным. При заданной производительности, отнесенной к единице объема аппаратуры, средний размер кристаллов с увеличением числа мешалок уменьшается. Полученные ур-ния применены для рассмотрения процесса кристаллизации сульфата аммония. В. Коган

29064. **Относительно скорости растворения гранулированных твердых веществ при перемешивании. Ояма, Эндо,** Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, 20, № 11, 576—581 (японск.; рез. англ.)

В результате анализа скорости перемещения жидкости v относительно частиц вводится коэф. ε (мощность, потребляемая единицей массы перемешиваемой жидкости). Величина ε пропорциональна отношению v^3/δ, где δ — диаметр частицы. С помощью вышеуказанного соотношения найден общий вид ур-ния, определяющего скорость растворения: $S_h = K\delta D = k(\nu/D)^a(v\delta/\nu)^b$, где S_h — критерий Шервуда; K — коэф. массопередачи; D — коэф. мол. диффузии, ν — кинематич. вязкость жидкости, k, a и b — постоянные, определяемые опытным путем. Эксперименты проводились в сосудах диам. 17 и 27 *см*, в качестве твердого в-ва использовался сахар. Опыты проводились с различными типами лопастных мешалок. М. Иванов

29065. **Расчет процесса сушки. Храстина** (Výpočet sušicího pochodu při daném teplotním intervalu. Chrastina Jar.), Strojírenství, 1957, 7, № 9, 677—679 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Изложен метод расчета процесса сушки, поясненный численным примером для сушилки туннельного типа, в которой применен нагретый воздух с частичной его рециркуляцией. Е. Стефановский

29066. **Сушилки в химической промышленности. Эллингтон** (What type dryer for chemical processing? Ellington R. M.), Industr. Gas, 1956, 35, № 5, 6—12, 20 (англ.)

Описаны основные типы и конструкции сушилок. Н. Кельцев

29067. **О расчете химических реакторов. Шёнеман, Гофман** (Über die Vorausberechnung chemischer Reaktionsapparate. Schoenemann K., Hofmann Hanns), Chem.-Ingr-Techn., 1957, 29, № 10, 665—672, 673—674 (нем.; рез. англ., франц.)

Даны сведения о методах расчета распределения т-р, объема и размеров реакторов для проведения каталитич. р-ций в газовой, жидкой и смешанных фазах. В. Коган

29068. **Расчет реакторов с псевдоожиженным слоем катализатора. Беранек, Клумпар** (Fluidační katalytické reaktory a jejich výpočet. Beránek Jaroslav, Klumpar Ivan), Chem. průmysl, 1957, 7, № 2, 57—60 (чешск.; рез. русск., англ.)

Метод расчета основан на использовании данных о скорости падения частиц катализатора в среде. Определение этой скорости в зависимости от физ. свойств системы производится графически. Приведены графики для определения падения давления; скоростей, соответствующих началам псевдоожижения и уносу частиц; границ расширения псевдоожиженного слоя. И. Елинек

29069. **Сосуды высокого давления для химической промышленности. Гонд** (Wound high-pressure vessels for the chemical industry. Gond F.), Hung. Heavy Inds, 1956, № 19, 41—42 (англ.; рез. франц., нем., исп.)

Приводится краткое описание способа изготовления аппаратов высокого давления, по которому сосуд обматывается несколькими слоями раскаленной стальной ленты. Аппараты с внутренним диам. до 1000 *мм* и длиной до 15 *м* успешно работают при давл. 350 *ат* и т-ре 300°. С. Крашенинников

29070. Принцип подобия в приложении к мельницам и процессу измельчения. Андреасен (The principle of similarity applied to mills and to the grinding process. Andreasen A. H. M.), Trans. Instn. Chem. Engrs, 1957, 35, № 2, 104—110 (англ.)

Исходя из теории подобия, показано, что для вальцовых и молотковых мельниц, а также для щековых и конич. дробилок к. п. д. не зависит от их объема, если скорость вращения изменяется обратно пропорционально объему машины. Для бегунов и шаровых мельниц к. п. д. остается постоянным, если уд. вес материала, из которого изготовлены шары и бегуны, изменяется обратно пропорционально объему мельницы. Исходя из предположения о том, что работа, затрачиваемая на измельчение единицы массы обрабатываемого материала, не зависит от размера его частиц, выведено ур-ние для определения степени измельчения: $E = C \ln F_a/F_a$, где E — затраченная работа; C — константа, зависящая от свойств измельчаемого материала; F_0 и F_0 — тонина частиц до и после помола. Практически к.п.д. уменьшается с уменьшением размера частиц, что противоречит закону Риттингера о прямой пропорциональности между затратой работы на единицу массы порошка и тониной помола. Указано, что закон Риттингера подтверждается лишь при сравнительно грубом измельчении. Эксперим. проверка производилась как для ударного разрушения, так и для разрушения давлением. В качестве измельчаемого материала использовались призмы из обожженной глины, алюмосиликатов и стеклянные цилиндры. Б. Сумм

29071. Предварительное исследование измельчения смесей кварца и известняка. Холмс, Патчинг (A preliminary investigation of differential grinding — grinding of quartz-limestone mixtures. Holmes J. A., Patching S. W. F.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1957, 35, № 2, 111—124 (англ.)

Проведены эксперименты по измельчению (И) различных смесей кварца и известняка в шаровой мельнице с циркуляцией части продукта. По результатам хим. и ситового анализа исходной смеси и продуктов И определялись важнейшие характеристики процесса: скорость И для каждого компонента (К), распределение частиц обоих К по размерам в исходной смеси и продуктах И, влияние циркуляции, способность смеси к истиранию. Выбор кварца и известняка обусловлен большим различием в их твердости. Получены следующие выводы: 1) при совместной обработке скорость И для каждого К меньше, чем при их раздельном И в одинаковых условиях; 2) отношение скорости И для обоих К и распределение К по фракциям различного размера не зависят от соотношения К в исходной смеси; 3) выведены ур-ния, описывающие процесс И двухкомпонентных смесей в шаровых мельницах, позволяющие определить долю каждого К в циркуляционном потоке в зависимости от отношения скоростей И и уд. весов обоих К, а также от состава исходной смеси. Б. Сумм

29072. Допустимые расстояния между опорами сит просеивательных машин. Ридель (Die zulässigen Stützweiten in Siebmaschinen. Riedel Erich O.), Erdöl und Kohle, 1957, 10, № 3, 164—165 (нем.)

Рассматриваются причины преждевременного разрушения сит из проволоки и, в частности, значение расстояний между опорами сит. Получено ур-ние для определения допустимых расстояний между поддерживающими опорами сит и приведены табличные данные допустимых расстояний между опорами для сит из круглой и профилированной проволоки при различных размерах ячеек сит и диаметрах проволоки. Приведена схема рекомендуемого устройства для поддерживания сита. И. Слободяник

29073. К вопросу о построении ряда распределения размеров частиц неоднородного материала. Койда Н. У., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 8, 941—947

Дается решение для построения ряда распределения частиц неоднородного материала по методу Шайля — Салтыкова и сравнение этого метода с методом хорд Спектора. Указывается, что метод хорд не позволяет определить общее число частиц и число частиц, имеющих наименьшие размеры; следовательно, в этом отношении метод Шайля — Салтыкова является более надежным. При наличии сред, состоящих из несферич. частиц, для которых оба эти метода применены быть не могут, необходимо вводить коррективы в ряды распределений диаметров сечений частиц. Отмечается, что ур-ния для определения числа частиц по методу хорд более просты, чем по методу Шайля — Салтыкова. С. Крашенинников

29074. Промышленный дозатор системы Вихтерле-Пинкавова. Цыприан, Лиснер (Průmyslový dávkovač systému Wichterle-Pinkavova. Cyprián Karel, Lisner Antonín), Chem. průmysl, 1957, 7, № 8, 419—421 (чешск.)

Описан дозатор для жидкостей, устройство которого основано на использовании системы камер с поплавками. Дозатор испытывался при расходах до ~400 *л/час*. Е. Стефановский

29075. Расчет диаметра нижнего отверстия конического бункера. Тенека, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, 20, № 12, 709—710 (японск.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 14203.

29076. Испытание плотности статических соединений по отношению к газу посредством обнаружения утечки в этих соединениях. Йосида, Иути (The study of the gastightness of the statical contact by means of the leakage through it. Yoshida Seishi, Iuchi Satoru), Proc. 6th Japan Nat. Congr. Appl. Mech., 1956. Tokyo, 1957, 245—248 (англ.)

29077 К. Руководство к практическим занятиям в лаборатории процессов и аппаратов химической технологии. [Учебн. пособие для хим.-технол. вузов и фак.]. Ред. Романков П. Г. Л., Госхимиздат, 1957, 202 стр., илл., 5 р. 60 к.

29078 К. Машины химической промышленности [Учебн. пособие для механ. специальностей вузов и фак. хим. машиностр.]. Т. I. Машины для обработки жидких и сыпучих сред. Канторович З. Б. М., Машгиз, 1957, 568 стр., илл., 17 р. 85 к.

29079 Д. Массопередача в газовой фазе на ситчатых тарелках. Соломаха Г. П. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. ин-т хим. машиностр., М., 1957

29080 П. Электрофильтр. Робертс (Electrostatic precipitator. Roberts Lawrence M.) [Research Corp.]. Пат. США 2756839, 31.07.56

Предложен электрофильтр (Э), предназначенный для улавливания взвешенных частиц из газов, содержащих фтор. В целях предотвращения коррозии осадительные электроды выполняются в виде деревянных труб; последние непрерывно орошаются водой и автоматич. отключаются от источника высоковольтного электрич. питания при прекращении орошения в качестве противопожарной защиты. Ю. Скорецкий

29081 П. Электрофильтр. Басфилд (Electrical precipitator. Busfield Gordon) [Research Corp.]. Пат. США 2751036, 19.06.56

Описан электрофильтр, в котором при помощи непрерывно стекающей пленки воды очищаются поверхности осадительных и коронирующих электродов. Вода распределяется при помощи желобов, расположенных над электродами. Электрофильтр предназначен для работы с газами при повышенном давлении. Ю. Скорецкий

29082 П. **Изолирующий кожух. Вюйе** (Coquille isolante hétérogène. Vuillet Pierre). Франц. пат. 1115911, 2.05.56

Для изоляции труб предложен жесткий цилиндрич. кожух, внутри которого находится слой изоляционного материала, напр. минер. войлока; при произ-ве изоляционных работ кожух надевается на трубу.

З. Хаимский

29083 П. **Электрическая печь. Хед** (Electric furnace. Head Bert L.) [Westeren Electric Co., Inc.]. Пат. США 2763704, 18.09.56

Для защиты открытых электрич. нагревателей в печах (П) от действия кислорода воздуха, проникающего в П при загрузке или выгрузке нагреваемого изделия, в камере П вблизи загрузочного люка, закрываемого крышкой, устанавливаются перфорированные пластины, которые изготавливаются из материала, активно реагирующего с кислородом. При открытии крышки кислород воздуха связывается с нагретым материалом пластин, имеющим относительно большую поверхность, и внутрь П проникает только азот, который не оказывает вредного действия на нагреватели.

А. Ровинский

29084 П. **Способ сжатия углекислого газа** (Procédé pour la compression de l'acide carbonique) [Siemag Siegener Maschinenbau G. m. b. H.]. Франц. пат. 1123476, 21.09.56

При сжатии CO_2 в одной ступени до 3—4 *ати* быстро образуется нагар на клапанах компрессора. Предложено осуществлять сжатие до 3—4 *ати* в двух ступенях с промежуточным охлаждением с тем, чтобы т-ра конца сжатия не превышала 70°; это позволяет производить очистку клапанов от нагара лишь через каждые 8 недель.

Л. Херсонская

29085 П. **Устройство для непрерывного выпаривания растворов едких щелочей. Вурбс** (Vorrichtung zum kontinuierlichen Eindampfen von Ätzalkalilaugen. Wurbs Alfred). Пат. ФРГ 949944, 27.09.56

Предложено располагать отдельные аппараты для выпаривания р-ра щелочи на одном уровне и соединять их между собой при помощи переливных труб, расположенных несколько ниже уровня р-ра в каждом аппарате; при этом переливная труба последнего по ходу движения выпариваемой щелочи аппарата устанавливается наклонно вверх таким образом, чтобы ее выходное отверстие находилось на уровне р-ра в этом аппарате. Предлагаемое расположение аппаратов облегчает их монтаж, а расположение переливных труб ниже уровня р-ра в каждом аппарате значительно уменьшает их коррозию. Разность уровней в аппаратах при их горизонтальном расположении устанавливается автоматически за счет гидравлич. сопротивлений переливных труб.

В. Реутский

29086 П. **Выпарная установка** (Anordning ved væskeinddampningsanlæg) [Aktieselskabet Niro Atomizer]. Датск. пат. 82359, 11.03.57

Предложена схема выпаривания, отличающаяся тем, что между сепаратором и выпарным аппаратом (ВА) размещен теплообменник (Т), в котором происходит нагревание исходной и циркулирующей жидкостей до т-ры кипения. Кипение жидкости в Т исключается установкой между Т и ВА дроссельной заслонки, после прохождения которой жидкость вскипает на входе в ВА.

К. Герцфельд

29087 П. **Метод и аппарат для выпаривания. Виганд** (Procédé et dispositif pour l'évaporation dans des évaporateurs à courant descendant. Wiegand Joachim). Франц. пат. 1117714, 25.05.56

При выпаривании стекающей жидкости затруднительно обеспечить равномерное распределение жидкости на верхней трубной решетке аппарата. Предложено подвергать жидкость перегреву, а затем дросселировать ее в сосуд, имеющий форму конуса и примыкающий своим основанием к верхней трубной решетке выпарного аппарата. Выделяющийся при дросселировании пар способствует интенсивному перемешиванию жидкости и ее равномерному распределению. Можно применять непосредственный ввод пара в жидкость, который может одновременно служить для инжектирования жидкости.

З. Хаимский

29088 П. **Выпарная установка. Бельснес** (Anordning ved inndampningsapparater. Belsnes Lars). Норв. пат. 85377, 18.04.55

Предложена схема выпарной установки с общим сепаратором для нескольких аппаратов; каждая труба, связывающая аппарат с сепаратором, имеет ловушку для отделения р-ра. Ловушка представляет собой колпачок с отверстием в боковой стенке для тангенциального ввода паро-жидкостной смеси и отверстием в крышке для удаления пара; нижний край колпачка опущен в жидкость. Для выхода избытка пара на нижнем крае колпачка устроены прорези или отводные трубки, концы которых опущены в жидкость.

К. Герцфельд

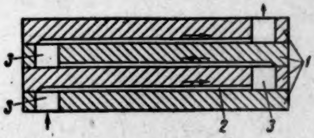
29089 П. **Способ подачи раствора в выпарные аппараты. Бельснес** (Fremgangsmåte for innføring av fødevxske i inndampningsapparater. Belsnes Lars). Норв. пат. 85378, 18.04.55

Подлежащий выпариванию р-р по трубопроводу подается в сопло, расположенное в циркуляционной трубе, которая соединяет нижнюю часть выпарного аппарата и находящийся над последним сепаратор. Под влиянием инжектирующего действия струи р-ра, выходящей из сопла, улучшается циркуляция выпариваемого р-ра в аппарате.

К. Герцфельд

29090 П. **Аппарат для осуществления массообмена. Мель** (Stoffaustauscher. Mehl Wilhelm) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 960183, 21.03.57

Предложена конструкция аппарата для массообмена, состоящего из ряда горизонтальных плит *1*, которые по периферии уплотняются прокладками. *1* имеют большое число параллельных канавок *2*, сообщающихся с каналами *3*. Газ подается в нижнюю часть аппарата и движется по верхней части *2*, а жид-



кость — сверху и движется по нижней части *2*; при противоточном движении фаз происходит массообмен между ними. Аппарат, состоящий из 5 плит размером 1000 × 1000 *мм* со 170 канавками треугольного сечения (высота и ширина *2* равна 5 *мм*), равноценен колонне диам. 140 *мм*, высотой 1 *м* с насадкой из колец Рашига 8 × 8 *мм*. Преимуществом аппаратов предлагаемой конструкции является их малая высота.

В. Коган

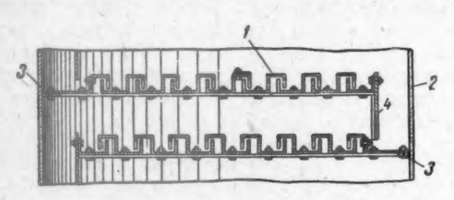
29091 П. **Способ разделения многокомпонентных смесей. Ашерль, Бютнер** (Verfahren zur Trennung von Vielstoffgemischen. Ascherl Alfons, Büttner Franz) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 956576, 24.01.57

Предлагается метод разделения многокомпонентных смесей с помощью экстрактивной дистилляции, отличающийся тем, что в качестве разделяющего агента (РА) применяется в-во, способное экстрагировать из заданной смеси один из компонентов и образующее по крайней мере с одним из других компонентов азеотроп с минимумом т-ры кипения. В-во, экстрагируемое РА, в смеси с последним отбирается в виде

кубовой жидкости, а другие компоненты с частью РА отбираются в виде дистиллята. Кубовая жидкость и дистиллят разделяются обычными методами. РА подается в верхнюю часть колонны, а исходная смесь — в нижнюю в соотношении от 6 : 1 до 8 : 1. При разделении смесей, содержащих воду, в качестве РА применяется в-во, обладающее ограниченной взаимной растворимостью с водой. В. Коган

29092 П. Тарелка для ректификационных колонн (Plateau léger pour colonne de fractionnement) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Франц. пат. 1113779, 4.04.56

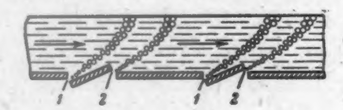
Предложена конструкция тарелки, которая собирается из штампованных профилированных элементов *1*, образующих гидравлич. затворы, необходимые



для осуществления барботажа. К корпусу колонны *2* прикрепляются кольца *3*, на которых устанавливаются *1*. Уровень жидкости определяется переливным порогом *4*. Элементы *1* обладают достаточной жесткостью и могут быть изготовлены из тонкого металла. З. Хаимский

29093 П. Контактная тарелка для ректификационных колонн. Оше (Schlitzaustauschboden für Destillier- und Rektifizierkolonnen. Aucher Jean) [L'Air Liquide, Soc. An. pour l'Etude et l'Exploitation des Procedes Georges Claude]. Пат. ФРГ 950190, 4.10.56

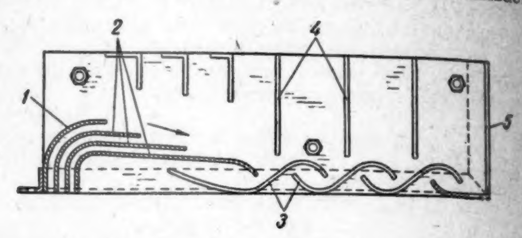
Предлагается тарелка, обеспечивающая равномерную толщину слоя текущей по ней жидкости. Тарелка изготовляется из тонкого листового металла, в котором просекается ряд параллельных щелей, расположенных либо вдоль радиусов, либо по касательным к концентрич. окружностям. Участку металлич. листа, ограниченному двумя соседними щелями, придается



наклон по отношению к горизонтальной плоскости листа за счет пластич. деформации материала, что приводит к образованию более широких щелей *1* и *2* для прохода паров с нижележащей тарелки. Пары, пронизывая жидкость, заставляют ее в то же время двигаться в направлении, указанном на рис. стрелками. В зависимости от расположения щелей движение жидкости будет происходить либо по окружности, либо в радиальном направлении. Ю. Петровский

29094 П. Устройство для контактирования газа и жидкости. Хаггинс (Gas-liquid contact apparatus. Higgins Clifford Andrew) [Koch Engineering Co.]. Пат. США 2757915, 7.08.56

Предлагается новая конструкция тарелки, отличающаяся формой перегородок (П). За крайней П *1*, являющейся стенкой гидравлич. затвора, следуют три П с горизонтальными полками *2*, по которым, стекая каскадом, жидкость попадает на несколько перекрывающих друг друга П *3*. Над ними установлены вертикальные отбойные пластины *4*. Перфорированная стенка *5* отделяет от паров жидкость, поступающую с последней П *3*, и дает ей возможность спокойно стекать на следующую тарелку. В тарелке такого типа создаются высокие скорости пара и оказывается



возможным осуществить эффективный контакт пара с большим кол-вом жидкости. А. Ровинский

29095 П. Насадка для башен. Кёлер (Füllung für Türme. Köhler Thaddäus) [Chemische Industrie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 962696, 25.04.57

Предложено использовать в качестве насадки для абсорбционных аппаратов пластмассовую (особенно из полихлорвиниловых пластмасс) стружку, получающуюся при токарной обработке стержней. Достоинствами такой насадки являются эластичность, хорошее растекание жидкости по поверхности, коррозионная стойкость. Насадка рекомендуется, в частности, для сернокислотного произ-ва. В. Коган

29096 П. Способ выделения одной или нескольких составных частей раствора. Ленерер (Verfahren zur Anreicherung bzw. Trennung eines oder mehrerer Bestandteile einer flüssigen Mischung bzw. einer Lösung. Lehnerer Wolfgang) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 962064, 18.04.57

При выделении составных частей р-ра с помощью адсорбции или ионообмена приходится применять большие кол-ва жидкостей для удаления адсорбированных в-в. Предложен метод разделения, основанный на добавлении к исходному р-ру в-в, изменяющих способность отдельных компонентов к адсорбции. В ионообменную или адсорбционную колонку (К) последовательно вводятся порции р-ра с добавкой и без добавки в-ва В, изменяющего способность компонента А к адсорбции. Благодаря этому по высоте К происходит периодич. изменение конц-ии А. При равенстве объемов р-ра с добавкой и без добавки из К поочередно отбираются порции р-ра с двойной конц-ией А и практически не содержащие А. Степень укрепления зависит от свойств р-ра, размеров К и соотношения объемов р-ров с добавкой и без добавки. Напр., при отношении объемов р-ров 4 : 1 могут быть получены 4 ч. р-ра, не содержащего А, и 1 ч. р-ра с конц-ией А в 5 раз большей, чем в исходном р-ре. Потребное кол-во адсорбента зависит от свойств р-ров. Чем меньше разница в адсорбционном поведении А в р-рах с добавкой и без добавки, тем больше потребное кол-во адсорбента. Приводятся примеры применения описанного метода для выделения ряда в-в. Резорцин (Р) и флороглюцин (Ф) выделяются из р-ра в метаноле путем адсорбции на порошке окиси алюминия. В К, содержащую 7,3 *см*³ последнего, подается р-р с расходом 0,5 *мл/см*³ *мин*. В качестве добавки используется вода. 1-й р-р содержит 0,02 *г* Р и 0,02 *г* Ф в 22 *мл* метанола. 2-й р-р содержит 0,02 *г* Р, 0,02 *г* Ф и 1 *мл* воды в 21 *мл* метанола. Эти р-ры подаются порциями по 2,5 *мл*. Из нижней части К отбираются по 2,5 *мл* р-ра, содержащего удвоенное кол-во Р и Ф, и р-ра, содержащего следы этих в-в. В. Коган

29097 П. Аппарат для сублимации. Крон, Шмидт (Sublimation apparatus. Krohn Roy, Schmidt Robert J.) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2743168, 24.04.56

Предложена конструкция аппарата для сублимации при пониженном давлении. В-во, подвергающееся



сублимации, помещается в контейнер, находящийся внутри продолговатого испарителя, который соединен с конденсатором (К) и трубчатым передвижным устройством для нагревания. Внутри К имеет передвижную гильзу, снабженную отходящей от нее к оси К спиральной перегородкой одинаковой длины с гильзой. Между контейнером и гильзой имеются уплотнительные кольцевые устройства, предотвращающие проникновение сублимируемого в-ва в пространство между стенками гильзы и К. Наружные стенки К снабжены змеевиком для охлаждения. Аппарат может быть применен для очистки галоидпроизводных соединений урана. Л. Херсонская

29098 П. **Усовершенствованный метод контакта между газом и твердыми частицами** (Perfectionnements à la mise en contact de gaz et de solides) [Cie pour la Fabrication des Compteurs et Matériel d'Usines à Gaz]. Франц. пат. 1123277, 19.09.56

Газ, подвергаемый обработке (очистка, каталитич. р-ция), поступает через затвор *1* в трубу Вентури *2*, реакционные камеры *3* и *4* и циклоны *5* и *6*. Твердые частицы поступают в регенераторы *7* и *8*, снабженные рубашками для нагревания или охлаждения. Из *7* и *8* твердые частицы по трубе *9* возвращаются в цикл. От основного потока ответвляется 2—3% газа для регенерации твердых частиц; эта часть потока поступает через трубу *10* и уходит в *5* через трубу *11*. По трубе *12* уходит часть крупной фракции в *6*, минуя *5*, что предупреждает забивание *6*. Новые порции твердых частиц поступают (периодически или непрерывно) через *13*, а отработанные твердые частицы удаляются через *14*. З. Хаимский

29099 П. **Вращающийся автоклав с насадкой, работающий под давлением, для реакции между жидкой и газообразной фазами.** **Голембёвский, Пильц, Вейгт, Вагнер** (Autoklaw ciśnieniowy obrotowy z wypełnieniem, do reakcji między fazą ciekłą i gazową. Gołębiowski Jacek, Pilc Aleksander, Weigt Wacław, Wagner Stanisław) [Instytut Chemii Ogólnej]. Польск. пат. 38208, 15.09.55

Автоклав (А) состоит из горизонтального цилиндрич. корпуса, внутри которого концентрически укреплена перфорированная перегородка, а кольцевое пространство между корпусом и перегородкой заполнено насадкой из колец Рашига. Внутри перегородки размещен змеевик, служащий для подачи в А греющего пара или охлаждающей воды; змеевик может легко удаляться из А при очистке или ремонте. А наполовину заполнен жидкостью, уровень которой определяется сливной трубой. При вращении А жидкость увлекается насадкой в верхнюю часть, где происходит ее взаимодействие с газами. Ю. Скорецкий

См. также: Гидроциклоны 30415. Фильтрование 30416, 30417, 31091. Гидродинамика 31057. Выпарные аппараты 30436. Просеивание 30132. Кристаллизация 30438

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редакторы *А. М. Дробиз, Н. Я. Феста*

29100. **Об автоматизации химических производств.** **Елшин Н. Н., Феста Н. Я.**, Хим. пром-сть, 1957, № 7, 433—437

Дается обзор состояния автоматизации контроля и регулирования в различных отраслях хим. пром-сти и приводятся соображения о необходимом направлении и задачах в построении схем комплексной автоматизации предприятий хим. пром-сти и развитии спец. приборостроения. М. Людмирский

29101. **Автоматизация в химической промышленности.** **Такэнака**, Бэссацу кагаку когё, 1957, 1, № 1, 41—53 (японск.)

29102. **Автоматизация в нефтеперерабатывающей, химической и металлургической промышленности.** **Тояма**, Бэссацу кагаку когё, 1957, 1, № 1, 25—40 (японск.)

29103. **Практика управления химическими процессами.** **Бингем** (Practical chemical process control. Bingham R. S., Jr), Industr. Quality Control, 1957, 13, № 11, 46, 48, 50—51, 54, 56 (англ.)

Показывается целесообразность применения статистич. методов для контроля и управления хим. процессами. Эти методы позволяют: а) отделять флуктуации параметра от действительных отклонений; б) определять причины отклонений; в) получить уточненные данные для проектирования новых процессов; г) улучшить ведение процесса. Библ. 35 назв. И. Ихлов

29104. **Современные контрольно-измерительные приборы.** **Тэрао**, Бэссацу кагаку когё, 1957, 1, № 1, 65—77 (японск.)

29105. **Принципы автоматического регулирования.** **Хелмич** (Principles of feedback control. Helmič K. C. G.), Chem. Age India, 1957, 8, № 3, 373—377 (англ.)

Элементарные сведения из теории автоматич. регулирования. Вопросы качества регулирования. Б. Вольтер

29106. **Применение гидравлических систем автоматического регулирования.** **Арая**, Кэмикару эндзиниярингу, Chem. Engng, 1957, 2, № 6, 551—553 (японск.)

29107. **Прогресс в электронном управлении.** **Вальтер** (Progress in electronic control. Walter Leo), Chem. Age India, 1957, 8, № 3, 318—321 (англ.)

Краткое описание некоторых электронных приборов для регулирования промышленных процессов. Б. Вольтер

29108. **Регулирование и управление периодическими процессами.** **Хенгстенберг** (Regelung und Steuerung von Chargenbetrieben. Hengstenberg J.), Chem. Ind., 1957, 9, № 10, 497—499 (нем.)

Хотя в последнее время периодич. процессы (ПП) все более и более вытесняются непрерывными, ПП все еще находят широкое применение. Для ПП применяют автоматич. регуляторы загрузки, давления и т-ры. В случае жидких компонентов рекомендуется применять для загрузки объемные счетчики с электрич. предварительной установкой, отмеривающие определенное кол-во в-ва. Автоматич. регулирование т-ры лучше всего производить по схеме каскадного соединения двух регуляторов. 1-й регулятор поддерживает т-ру греющего (охлаждающего) агента, а его заданное значение переставляется 2-м регулятором, по т-ре в реакторе. В маленьких произ-вах рекомендуется автоматизация в 3 очереди. 1-я — стабилизация источников энергии (давление пара, газа, воздуха и т. п.). 2-я — централизация управления с применением дистанционного управления. 3-я — установка регуляторов т-ры и давления. В сложных процессах применяют программные регуляторы т-ры и циклич. переключатели, обеспечивающие правильную последовательность операций. Применение автоматизации ПП сокращает вдвое обслуживающий персонал и исключает брак продукции. Наиболее совершенная автоматизация предусматривает регулирование по качеству продукции путем измерения вязкости или конц-ии.

Для этой цели требуются приборы большого быстродействия, разработка которых еще не закончена. И. Ихлов

29109. **Экономический эффект автоматизации химической промышленности.** Зарембский (Efekty ekonomiczne automatyzacji przemysłu chemicznego. Zarębski Henryk), Chemik, 1957, 10, № 7—8, 226—232 (польск.)

Изложение доклада на технической конференции по вопросам автоматизации химической пром-сти, состоявшейся в Познани с 17 по 18 июня 1957 г. Доклад основан на материалах, собранных автором во время 2-месячного пребывания в СССР. Ю. Скорецкий

29110. **Экономическое значение автоматизации.** Томода, Бэссацу кагаку когё, 1957, 1, № 1, 1—13 (японск.)

29111. **Измеритель уровня с применением радиоактивного изотопа Co^{60} типа ИУ-7Б (батарейный).** Гелерштейн Я. Б., Бюл. техн.-экон. информ. М-во морск. флота, 1957, № 7, 50—56

Описывается переносный измеритель уровня типа ИУ-7Б для безконтактного измерения уровня углекислоты и жидкого фреона в баллонах станций углекислого тушения на судах торгового флота, измерения уровня жидкости в огнетушителях, а также жидкостей, имеющих разницу плотностей жидкой и газообразной фазы не менее, чем углекислота (в том числе и агрессивных жидкостей). Г. Людмирская

29112. **Радиоактивный индикатор уровня жидкости.** Гунне Х. Э., Сургучева М. В., Приборостроение, 1957, № 9, 26—27

В Институте физики АН Латвийской ССР разработан малогабаритный переносный прибор для измерения уровня жидкости типа РИУ-3, состоящий из собственно электронно-оптич. индикатора, Г.-М.-счетчика и отдельно вынесенного трансформатора питания. Внутри сосуда с жидкостью возле его стенки помещается трубка, в которой находится поплавок с радиоактивным Co^{60}. Для определения уровня оператор перемещает снаружи вдоль стенки сосуда индикатор — до нахождения максимума облучения. Показана электрич. схема прибора. Пределы изменения активности изотопа выбираются с учетом материала и толщины стенки сосуда. Погрешность индикации не превышает ± 5 *мм*. Основное преимущество прибора РИУ-3 — удобство при измерении уровня жидкости в закрытых сосудах большого диаметра. Г. Людмирская

29113. **Электроструйный нуль-метод определения толщины гальванопокрытий.** Ильин В. А., Куртц Л. Ю., Материалы по обмену опытом и науч. достиж. в мед. пром-сти, 1957, № 3(22), 90—92

Описана установка для электроструйного определения толщины гальванопокрытий, позволяющая значительно ускорить, а также повысить точность измерения толщины многослойных покрытий, с определением ее для каждого слоя отдельно. Г. Людмирская

29114. **Выбор и установка приборов для измерения расхода.** Коксон (The selection and location of flow measurement devices. Coxon W. F.), Industr. Chemist, 1957, 33, № 391, 441—445 (англ.)

Приводятся рекомендации по выбору, установке и эксплуатации дроссельных устройств для измерения расхода (плоских диафрагм, сопел и труб Вентури). Погрешность измерения расхода с помощью труб Вентури 0,75%, при условии тщательной обработки поверхности, в противном случае погрешность может достигать 2—3%. Для сопел погрешность измерения составляет 1—1,8%, а для диафрагм — от 0,5%, для значений отношения *m* — от 0,15 до 0,7 и до 1% в остальных случаях. И. Ихлов

29115. **Определение расхода по показаниям двух последовательно соединенных счетчиков.** Реппиш (Ermittlung der Abflußmenge aus den Anzeigen zweier hintereinandergeschalteter Flüssigkeitszähler. Reppisch J.), Chem.-Ingr-Techn., 1957, 29, № 10, 660 (нем.)

При питании топок жидким топливом применяют циркуляцию горючего и кол-во потребленного горючего определяют по разности показаний двух счетчиков, из которых один включен до точки отбора горючего, а второй — после. Математически доказывается, что погрешность такого метода измерений, при условии равенства погрешностей обоих счетчиков, равна погрешности одного счетчика. В случае неравенства этих погрешностей общая относительная погрешность измерения достигает значительной величины при малых расходах в ответвлении. Так как получить 2 счетчика с одинаковыми погрешностями во всем диапазоне расходов практически невозможно, делается вывод о недопустимости такого метода измерения потребления топлива. И. Ихлов

29116. **Применение компенсатора при измерении расхода материала в закрытых трубопроводах с помощью объемных или скоростных счетчиков.** Грёбер (Anwendung der Kompensatoren bei der Durchflußmessung von Stoffen in geschlossenen Rohrleitungen mit Volumen- oder Mengenzählern. Gröber Chr.), Ind. Elektron., 1956, 4, № 2—3, 35—36 (нем.)

Фирмой Philips совместно с фирмой Bopp und Reuther разработан точный измеритель расхода с особой электропередачей показаний, который в комплекте с обычным компенсатором фирмы Philips обладает высокой точностью и стабильностью в работе. На вал одной из шестерен счетчика расхода с овальными колесами насаживается тонкая алюминиевая шайба, на ободе которой укреплен постоянный магнит. Вес шайбы и магнита настолько мал, что никаких погрешностей в работу счетчика расхода не вносится. Вблизи вращающегося магнита находится индукционная катушка, сердечник которой имеет изогнутый башмак для создания малого зазора между ним и вращающимся магнитом. Величина э. д. с., индуцируемой в катушке при вращении магнита, пропорциональна числу оборотов шестерни, а значит расходу. После выпрямления сигнал поступает на компенсатор, отградуированный непосредственно в величине расхода. Рассмотренный тахогенератор расположен внутри кожуха счетчика расхода. Отмечается, что если собственный класс овальных счетчиков порядка 0,1—0,5, то наличие описываемого преобразователя в комплекте с компенсатором не понижает класса прибора на величину $> 0{,}1$. Преобразователь дает возможность комплектовать один 12-точечный компенсатор с соответствующим числом датчиков расхода. М. Людмирский

29117. **Определение измерительного объема газометров.** Менцель, Шульц (Zur Bestimmung des Meßrauminhalts von Gasmeßgeräten. Mentzel Erich, Schulz Otto), Gas- und Wasserfach, 1957, 98, № 45, 1133—1136 (нем.)

Разработана установка для поверки измерительных газгольдеров. Установка состоит из напорного бака, наполненного маслом, и сосуда, подвешенного на весах. Объем газа между определенными отметками положения колокола газгольдера определяется по весу вытекшего масла. Показываются основные источники погрешностей измерения и способы их минимализации. Для тех же целей разработаны газовые часы, заполненные маслом. Для измерения перепада давлений на газометрах разработан спец. 12-трубный манометр, позволяющий одновременно измерять давление в нескольких точках. И. Ихлов

29118. **Приборы для автоматического регулирования температуры.** Миера (Automatic furnace control

instrumentation. Misra R. A. P.), Chem. Age India, 1957, 8, № 3, 357—359 (англ.)

Общие соображения по выбору и применению чувствительных элементов и приборов для измерения и регулирования т-ры. Б. Вольтер

29119. **Наконечники для термопар погружения. Маргулис О. М., Романченко К. Г., Гетман Н. А.**, Сталь, 1957, № 8, 714—715

Описываются изготовленные на з-де «Электросталь» наконечники для термопар погружения, позволяющие проводить контроль т-ры расплавленной стали в процессе плавки как при помощи многократных кратковременных замеров, так и путем длительного непрерывного 4-часового выдерживания термопары в металле. Г. Людмирская

29120. **Автоматический контроль температуры. Кимура**, Бэссацу кагаку когё, 1957, 1, № 1, 118—158 (японск.)

29121. **Новые приборы для автоматизации титанового производства. Аркадьев А. Г., Зарецкий М. М.,** Пьянков В. А., Тр. Всес. н.-и. алюмин.-магн. ин-та, 1957, № 40, 413—419

Авторами в лаборатории автоматики ВАМИ разработан метод и прибор для автоматич. выбора и подключения к регулятору термопары, рабочий конец которой имеет наивысшую т-ру, что сделало возможным автоматич. регулирование в ряде тепловых технологич. процессов, имеющих периодич. характер (напр., процесс магниетермич. восстановления титана с переменной зоной выделения наибольшего кол-ва тепла и наибольшей т-ры). Искатель максим. т-ры принят к произ-ву в КБ Цветметавтоматики и выпускается под маркой ИТМ-5. М. Людмирский

29122. **Термокондуктометрический прибор для селективного измерения концентрации газа в многокомпонентной смеси. Стрейндж** (A thermal conductivity instrument for selectively measuring the concentration of one gas in a multicomponent mixture. Strange John P.), Canad. Mining J., 1957, 78, № 5, 124—126 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 17999.

29123. **Автоматический газовый анализ в заводском контроле. Кёглер, Хульчиг, Фишер, Вейденбах** (Automatische Gasanalyse in der Betriebskontrolle. Kögler Helmut, Hultschig Martin, Fischer Jürgen, Weidenbach Günter), Chem. Technik, 1957, 9, № 4, 220 (нем.)

Предварительное сообщение о постройке на комбинате имени Отто Гротеволя в Бёлене прибора для автоматич. газового анализа, основанного на хроматографии в газовой фазе. Состав газа, получаемого при произ-ве бутана (метан, этан, пропан, изобутан, *н*-бутан), устанавливают в течение 3 мин., причем электронное устройство обеспечивает периодич. анализ проб, взятых из 4 различных мест. Н. Туркевич

29124. **Фотоэлектрический концентратомер для водной суспензии асбеста. Новаков Е. И., Ивановская А. С.**, Информ. бюл. Всес. н.-и. ин-т по машинам для пром-сти строит. материалов, 1957, № 3-4, 24—26

Описывается прибор для быстрого определения содержания асбеста в суспензии в пределах от 0,1 до 3,5% с точностью 0,1%, разработанный лабораторией электрич. измерений ВНИИСТРОММАШа. Действие прибора основано на принципе измерения степени освещенности фотосопротивления типа ФС-К1 пучком света, проходящего через исследуемый материал. Г. Людмирская

29125. **Пропускная способность клапанов. Бирд** (Valve capacity and Cv. Beard C. S.), Instrum. and Automat., 1956, 29, № 2, 282—284 (англ.)

Для расчета пропускной способности клапанов в последнее время получил распространение метод, основанный на применении стандартного коэф. расхода клапана C_v, численно равного расходу воды через полностью открытый клапан при перепаде давления на клапане, равном единице. Приводятся ф-лы для расчета клапанов на жидкость, пар и газ. Для пара даны 2 ф-лы: для крит. и некрит. перепада давления на клапане, а также показано введение поправки на влажность пара. Для газа также приведены 2 ф-лы (крит. и некрит. перепад) и показывается, как вносятся поправки на т-ру и давление газа. Влияние вязкости жидкости обычно не учитывается при расчете, за исключением особо вязких жидкостей, для которых необходима спец. поправка. И. Ихлов

29126. **Изучение процессов в пневматических сервомоторах. II. Ширер** (Study of pneumatic processes in the continuous control of motion with compressed air — II. Shearer J. L.), Trans ASME, 1956, 78, № 2, 243—249 (англ.)

Результаты теоретич. и эксперим. работы (приведенной в I части, см. РЖХим, 1957, 68030) используются в расчетах системы пневматич. сервомотора, управляемого клапанным устройством. Показано, что для расчета системы могут быть применены линеаризованные ур-ния. А. Леонов

29127. **Схема технологической сигнализации для большого числа сигнализируемых параметров. Цофин А. Е., Эпштейн А. Л.**, Приборостроение, 1957, № 9, 22—23

Описывается один из вариантов современной схемы сигнализации с применением конденсаторов, работающей без изменения ее параметров при напряжении питания 36, 48 и 60 *в* постоянного тока и любом из промежуточных напряжений в указанных пределах. В качестве источника питания применяется любой двухполупериодный однофазный выпрямитель при условии установки конденсаторного фильтра, состоящего из электролитич. конденсатора емк. 150 *мф*. Сопротивление линии к датчикам не должно превышать 500 *ом*. Схема допускает подключение неограниченного числа датчиков, проста и надежна в работе. Г. Людмирская

29128. **Дискуссия по статье: Бергер «Полностью автоматизированное регулирование установки искусственного климата — как средство экономии энергии». Бер** (Bemerkung zu dem Aufsatz «Vollautomatische Regelung einer Klima-Anlage als Mittel zur Energie-Einsparung». Baer E. H.), Regelungstechnik, 1957, 5, № 5, 176 (нем.)

Высказывается сомнение в возможности регулирования т-ры с точностью до ±1° и ±2,5% относительной влажности при датчике с диапазоном пропорциональности 8—10%. Рекомендуется автоматически регулировать т-ру помещения по комнатному термостату, воздействуя на подогреватель или байпасную заслонку. Влажность также можно автоматически регулировать по комнатному гигрометру с диапазоном пропорциональности 2—3% относительной влажности, воздействуя на заданное значение регулятора точки росы. См. РЖХим, 1957, 79013. И. Ихлов

29129. **Введение автоматического регулирования на осакском химическом заводе компании «Сумитомо кагаку когё». Нагамацу, Кокуни**, Кэмикару эндзиниярингу, Chem. Engng, 1957, 2, № 1, 16—20, 44 (японск.)

29130. **Некоторые аспекты оснащения газового завода контрольно-измерительными приборами. Часть II. Хаммонд** (Some aspects of instrumentation at Beckton gasworks. Part II. Hammond Rolt), Instrum. Practice, 1956, 10, № 9, 787—792 (англ.)

Описаны щиты управления газгенераторами и паровыми котлами газового з-да Бектон (Англия). Теплотворная способность газа, направляемого потребителю, контролируется усовершенствованным газовым калориметром, в котором измеряется повышение т-ры стабилизированного потока воды за счет сжигания газа. Расход газа поддерживается постоянным при помощи газовых часов (ГЧ), управляемых электрочасами с маятником. Маятник через анкерную передачу обеспечивает 1 об/мин оси ГЧ. Для контроля на оси ГЧ установлена стрелка, синхронное движение которой со стрелкой маленьких часов показывает правильное действие анкерного механизма. Равенство т-р входящего газа и воды обеспечивается теплообменником. Вторичным прибором служит регистрирующий логометр (с падающей дужкой). Поступающее топливо взвешивается весами, печатающими (цифрами) результаты взвешивания на карточках и на ленте. Все ножи и призмы этих весов защищены от грязи резиновыми футлярами, заполненными смазкой с высокой т-рой плавления. Часть I см. РЖХим, 1957, 77985. И. Ихлов

29131. Основы автоматического регулирования магниетермического процесса восстановления титана. Аркадьев А. Г., Тр. Всес. н.-и. алюмин.-магн. ин-та, 1957, № 40, 407—412

Описываются принцип и схема автоматич. регулирования магниетермич. восстановления титана, основанные на регулировании с автоматич. перемещением точки замера т-ры, осуществляемом «искателем максим. т-ры». Прибор работает в комплекте с термопарой, имеющей несколько спаев, расположенных вертикально один над другим по образующей реактора. По мере перемещения зоны р-ции прибор автоматически подключает к регулятору спай, в данный момент наиболее нагретый. Внедрение этой схемы повышает качество реакционной массы и увеличивает производительность аппарата на 25%. Г. Людмирская

29132 П. Указатель уровня и температуры жидкости. Куист (Liquid level and temperature indicator. Quist Harold A.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2760373, 28.08.56

Для измерения уровня жидкости в хранилище предлагается к спец. поплавку или к плавающей крышке сосуда прикрепить напорный сосуд с тяжелой жидкостью (Hg) и измерять давление, создаваемое этой жидкостью. Для измерения этого давления предлагается спец. многотрубный двухжидкостный манометр. Чувствительный элемент для измерения средней т-ры жидкости прикреплен к тому же поплавку, который поддерживает напорный сосуд. Длина этого элемента такова, что измеряется т-ра по всей высоте жидкости. И. Ихлов

29133 П. Метод и приспособление для регулирования давления газа в коксовых камерах. Крюгер (Verfahren und Vorrichtung zur Regelung des Gasdrucks in Entgasungsräumen. Krueger Hugo) [Harpener Bergbau-A.-G.]. Пат. ФРГ 950318, 4.10.56

Патентуется метод регулирования избыточного давления в рабочем пространстве газовых печей (ГП), устраняющий подсос воздуха в ГП и снижение калорийности коксового газа, которые происходят в результате сильного понижения давления (вплоть до разряжения) в рабочем пространстве ГП в конце процесса газификации. По одному из вариантов предлагаемого метода в газоотводящий боров ГП вводится от общего газового коллектора коксовых батарей спец. газопровод с распылительной форсункой на конце. Выходное сопло форсунки направлено против движения отбираемого из печи газа. При понижении давления в рабочем пространстве ГП в конце процесса коксования через форсунку от коллектора вводится газ, создающий сопротивление отбираемому потоку, в результате чего в ГП создается подпор. Кол-во вдуваемого газа регулируется клапаном, установленным на газопроводе. По другому варианту в газоотводящем борове укрепляются поворотные заслонки. Когда давление в ГП нормальное, то заслонки под действием собственного веса (или противовеса) располагаются вертикально и никакого сопротивления газовому потоку практически не оказывают. При понижении давления р-цией вдуваемого в печь через форсунку газа заслонки поворачиваются, изменяя площадь поперечного сечения борова. Угол поворота заслонки пропорционален кол-ву вдуваемого через форсунку газа. Приводятся схемы. М. Людмирский

См. также: Применение радиоактивных изотопов в пром-сти 29007. Толщиномер для гальванических покрытий 29490. Оптический прибор для контроля состояния поверхности 29491. Радиоактивный ионизационный манометр 28550. Микроманометр 28551. Расходомер для измерения малых расходов жидкости 28005. Расходомер для агрессивных жидкостей 28606. Расходомер для пульпы 30089. Расходомерные газовые станции 30181. Измерение т-ры газов 28577. Измерение величины pH 28578. Автоматические анализаторы для определения концентрации смесей паров растворителей с воздухом 29009. Регулирование влажности глины при ее обработке 29532. Автоматическое регулирование сушки солода 30456. Автоматизация холодильных установок пивоваренных заводов 30469. Автоматизация в молочной пром-сти 30636. Автоматизация в производстве мороженого 30637

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор *И. Я. Клинов*

29134. Как можно предотвратить коррозию. Мейер (How you can prevent corrosion. Meyer W. H. von), Brewers' Digest, 1957, 32, № 9, 57—58, 60 (англ.)

29135. Экономия стали в результате антикоррозионных мероприятий. Саньял, Менон (Steel economy through corrosion prevention. Sanyal B., Menon U. G. K.), J. Instn. Engrs (India), 1957, 37, № 8, Part 1, 827—834 (англ.)

Приводится сравнительный экономич. обзор потерь от коррозии и затрат на антикоррозионные мероприятия. В. Лукинская

29136. Защита от коррозии, в частности в химической промышленности. Науман (Korrosionsschutz, insbesondere in der chemischen Industrie. Naumann), Industriebetrieb, 1957, 5, № 8, 328—335 (нем.)

Обзор способов защиты от коррозии оборудования из углеродистой стали в хим. пром-сти. Описаны способы получения и области применения гальванич. покрытий (П), горячих П, гомог. свинцевания, металлизационных, диффузионных и наплавленных П, двухслойных материалов, способы футеровки коррозионностойкими металлами, сплавами, пластмассами и нанесения органич. П (горячим напылением), лаков, резиновых обкладок. М. Кристаль

29137. Графическая интерпретация концепции локальных элементов. Купр (Graphische Darstellung der Konzeption von Lokalelementen. Cupr V.), Werkstoffe und Korrosion, 1957, 8, № 7, 385—389 (нем.; рез. англ., франц.)

Отмечая известные трудности, связанные с исследованием микроэлементов в реальных установках, автор

предлагает особую форму эквивалентной электрич. схемы, воспроизводящей работу микроэлемента. За основу взяты две эквипотенциальные плоскости, расположенные в металлич. фазе и в электролите, соединенные в замкнутую цепь анодной и катодной ветвями. Последние характеризуются определенными значениями силы тока i, сопротивления ω и потенциала ε. Взаимная связь отдельных величин, характеризующих работу микроэлемента, может быть представлена диаграммой зависимости силы тока i, протекающей через микроэлемент, которая определяется ур-нием: $\varepsilon_i - \varepsilon_0 = iW_а \cdot W_к / W_а + W_к$, где ε_i — потенциал микроэлемента, нагруженного внешним током; ε_0 — потенциал в отсутствие внешнего тока; $W_а$ и $W_к$ — соответственно сопротивления анодной и катодной ветвей. А. Шаталов

29138. **Диаграмма коррозионный ток — pH для некоторых металлов и сплавов. Маркович** (Dijagrami koroziona struja — početna pH-vrijednost za neke metale i legure. Marković T.), Zašt. mater., 1957, 5, № 7, 248—253 (сербо-хорв.; рез. франц.)

Приведены результаты определений коррозионного тока при прерывании кривой катодной и анодной поляризаций. Дано соотношение, связывающее коррозионный ток с потерями веса в *г/м²/сутки*. Данные для Pb, Al, его сплавов с 1,6 и 2,96% Mg и для Mg подтверждают пригодность этой методики для систематизации коррозионных результатов. Полученные данные хорошо совпадают с литературными. Библ. 21 назв. Т. Шалаева

29139. **Предельная катодная плотность тока и скорость коррозии меди в растворах азотной кислоты. Окиин И. В.**, Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 9, 1330—1339

Результаты исследования скорости коррозии (СК) Cu в р-рах HNO_3 и данные измерений предельной катодной плотности тока (ПКПТ) в зависимости от конц-ии HNO_3 (0,65—12,6 *моль/л*) при 25, 60, 90° показали, что активность коррозионного процесса определяется двумя резко разграниченными областями: малой и большой СК. Переход из 1-й области во 2-ю происходит тогда, когда становится измеримой ПКПТ. В области большой СК при всех условиях исследования, за исключением р-ров, конц-ия которых >7,8 *моль/л*, при 25° СК близка ПКПТ. В области малой СК последняя соответствует нулевым значениям ПКПТ. На основании анализа результатов исследования предложена гипотеза механизма коррозии Cu в HNO_3. Предполагается, что в области больших СК растворение Cu осуществляется как беспрепятственный переход ионов металла в р-р без промежуточного образования поверхностной CuO. В р-рах, конц-ия которых > 7,8 *моль/л*, при 25° вероятно образование поверхностной CuO, и коррозия Cu в этих условиях осуществляется как попеременное образование и растворение ее поверхностного окисла. Область малых СК подразделяется в свою очередь на 2 области, в 1-й из которых СК близка к нулю, и растворение Cu имеет место в результате разряда ионов водорода с последующим окислением атомов водорода ионами нитрата или непосредственного восстановления электронами металла адсорбированных на его поверхностных ионах нитратных ионов. Во 2-й области коррозия Cu происходит в результате некатализируемой катодной деполяризации недиссоциированными молекулами HNO_3. Указывается на возможность определения СК непассивирующегося металла по измеренной для данной окислительной среды в данных условиях ПКПТ. М. Кристаль

29140. **Пассивация металлов в технике. Поллак** (Passivierung von Metallen in der Technik. Pollack A.), Beiztechnik, 1957, 6, № 9, 100—102 (нем.)

Рассматриваются общие вопросы и некоторые частные случаи пассивации металлов. А. Тумовский

29141. **Кинетика газовой коррозии магниевых сплавов. Маколкин И. А.**, Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 10, 1542—1547

Получены кривые увеличения веса Mg и его сплавов МЛ-1, МЛ-4 и МЛ-5 в условиях сухой газовой коррозии (ГК) при 350° и в интервале т-р 450—600°. Скорость ГК чистого Mg и сплавов МЛ-4 и МЛ-5 выражается параболич. ур-нием при т-ре < 400°, при более высокой т-ре соблюдается линейная зависимость коррозии от времени. Расчет энергии активации E ГК с помощью обычной экспотенциальной ф-лы дает следующие значения E: для Mg 23 550, МЛ-1 30 255, МЛ-4 42 860, МЛ-5 42 300 *кал*. В атмосфере чистого N_2 для МЛ-4 и МЛ-5 E соответственно равна 62 270 и 83 906 *кал*. Наименьшие значения E получены в смеси CO_2 с воздухом (13 150 для МЛ-4) и в смеси SO_2 с воздухом (5 480 для МЛ-5). Из сопоставления кривых коррозии сделан вывод, что легирование Mg марганцем повышает жаростойкость, а Zn и Al снижают жаростойкость Mg за счет образования интерметаллич. соединений с низкой т-рой плавления. А. Шаталов

29142. **Окисление никеля в сернистом газе при высоких температурах. Ипатьев В. В., Желтухин Д. В.**, Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 9, 1281—1286

Приводятся результаты исследований по кинетике окисления Ni в условиях воздействия SO_2 при 600, 700 и 800°, а также данные по фазовому и хим. составам окалины, образующейся в этих условиях. Описана установка, позволяющая выяснить течение процесса окисления образца (О) во времени на одном О при заданной длительности испытания без извлечения О из печи. Скорость окисления Ni определялась путем периодич. взвешивания О, находившегося в чистом SO_2. О изготовлялись из электролитич. Ni. Продолжительность испытания 20—120 час. После опыта О подвергался микроисследованию, хим. и рентгеноструктурному анализу. Приводятся основные выводы: 1) окисление Ni в SO_2 в интервале т-р 600—800° подчиняется закону параболы; 2) константа окалинообразования в сильной степени зависит от т-ры и достигает максим. значения при 800°; 3) скорость окисления Ni в SO_2 значительно больше скорости окисления его на воздухе; 4) окалина, полученная на Ni в атмосфере SO_2, неоднородна и состоит из двух фаз — NiO и NiS; 5) в SO_2 окисление Ni, очевидно, происходит по схеме $3Ni + SO_2 = 2NiO + NiS$. А. Тумовский

29143. **Окисление железа в сернистом газе при высоких температурах. Ипатьев В. В., Асоскова П. И.**, Бюл. научно-техн. информ. по результатам научно-исслед. работ. Ленингр. лесотехн. акад., 1957, № 47, 16—21

Методом периодич. взвешивания без извлечения образцов из реакционной трубки, помещенной в электрич. печи, получены кривые привеса Fe-образцов, содержавших 0,2% С. Образцы выдерживались при 600—900° в течение 82 час. в атмосфере SO_2. Полученные кривые соответствуют параболич. закону. При 900° окалина образовывала жидкую эвтектику, стекавшую с образца. Изучение микроструктуры поперечных шлифов и данные рентгеноструктурного анализа показывают, что наружный слой окалины состоит из Fe_2O_3, под которым находится слой FeO. Процесс окисления Fe сернистым газом при т-рах < 900° протекает равномерно, при 900° разъедание металла неравномерное. В состав окалины входит S в кол-ве, возраставшем с повышением т-ры от 1 до 14%. А. Шаталов

29144. Коррозия под напряжением аустенитных нержавеющих сталей в воде при высоких температурах. Вильямс, Эккел (Stress corrosion of austenitic stainless steels in high temperature waters. Williams W. Lee, Eckel John F.), J. Amer. Soc. Naval Engrs, 1956, 68, № 1, 93—104 (англ.)

Рассмотрены случаи коррозионного растрескивания (КР) оборудования, изготовленного из аустенитных нержавеющих сталей (АНС) при контакте с паром или водой при высоких т-рах. Лабор. исследования показали, что КР термически обработанных сталей в воде высокой чистоты происходит очень редко. Холодная обработка стали вызывает склонность к КР в воде высокой чистоты, особенно содержащей O_2. АНС также склонны к КР в содержащих хлориды водн. средах при повышенных т-рах. Трещины при КР обычно бывают транскристаллитными, однако при склонности стали к межкристаллитной коррозии могут быть и межкристаллитными. Стабилизация аустенита путем увеличения содержания Ni не предотвращает коррозии под напряжением. Статич. напряжения порядка 3,5 *кг/мм*^{2} могут вызвать КР стали в соответствующих средах. Напр. возникающие в металле напряжения в результате протяжки труб, холодной обработки, сварки и т. п. достаточны, чтобы вызвать КР стали в некоторых средах. КР АНС в воде, содержащей Cl^-, может быть предотвращено щелочно-фосфатной обработкой воды при условии, что сталь термически обработана и не склонна к межкристаллитной коррозии. В противном случае эти стали могут подвергаться КР в обработанной воде и с низким содержанием O_2, если содержание хлоридов не очень мало. Щелочно-фосфатная обработка воды не устраняет КР в паровой фазе. O_2 является сильным ускорителем коррозии под напряжением АНС в горячей воде. М. Веденеева

29145. Симпозиум по коррозии под действием воды высокой чистоты. 13-я ежегодная конференция Национального общества коррозионистов. Сен-Луи, Миссури, 11—15 марта 1957 г. Коррозия сплавов системы алюминий — никель в водной среде при высокой температуре. Кренц (Symposium on corrosion by high purity water. 13th Annual Conf., Nat. Assoc. Corrosion Engrs, St. Louis, Missouri, March 11—15, 1957. Corrosion of aluminum-nickel type alloys in high temperature aqueous service. Krenz F. H.), Corrosion, 1957, 13, № 9, 39—58 (англ.)

При 200° вода вызывает интенсивную межкристаллитную коррозию (К) Al; выделяющийся при этом водород образует под поверхностью защитной пленки пузыри, вызывающие вздутие и повреждения ее, что резко усиливает К. Введение в Al небольших кол-в Ni, Fe и Cu повышает стойкость сплава вследствие образования второй фазы, катодной по отношению к Al-основе и обусловливающей равномерную К сплава с образованием прочной защитной пленки. Исследование стойкости указанных сплавов различного состава в условиях воздействия неподвижной и проточной чистой воды при 250—300° с точки зрения пригодности их для изготовления защитных оболочек топливных элементов ядерно-энергетич. реакторов показало, что наилучшие результаты дали сплавы № 151 (2% Cu, 2% Ni), № 155 (0,5% Ni, 0,5% Fe, 0,2% Si) и № 157 (2% Ni, 0,5% Fe, 0,2% Si). Увеличение содержания Si до 0,5% вызывает укрупнение и неравномерное распределение частиц второй фазы. В сплавах с присадкой Cu вторая фаза находится частично в виде твердого р-ра, частично в виде интерметаллич. соединения $CuAl_2$. Присадки Ni и Fe дают только нерастворимую вторую фазу. Стойкость сплавов в проточной воде была не меньше, чем в статич. условиях. Малая скорость К ($\sim$0,025 *мм/год*) устанавливается лишь после образования окисной пленки толщиной 10—20 μ. Окисная пленка обладает защитными свойствами, но сравнительно хрупка и подвергается серьезным механич. повреждениям во время динамич. испытаний (эрозии); очевидно, вследствие сильной вибрации, создаваемой циркуляционным насосом. Радиация реактора незначительно влияет на К, так же как и наличие теплового потока $\sim$100 *вт/см*^{2} (усиление К на 10%). А. Мамет

29146. Коррозия металлических рекуператоров. Траппе (Einige Betrachtungen zum Problem der Korrosion bei Metall-Rekuperatoren. Trappe Ulrich), Gaswärme, 1957, 6, № 8, 265—273 (нем.)

Описаны виды коррозии (К), наблюдающиеся в рекуператорах (Р), и способы защиты. Указывается, что в Р наблюдается К узлов, работающих при т-рах ниже точки росы, и узлов, работающих при т-рах $> 500°$. В первом случае К вызывается кислородом и содержащимися в отработанных газах (ОГ) CO_2, SO_2 и SO_3. Особенно опасной примесью является SO_3, которая при наличии влаги образует H_2SO_4. При т-рах $> 500°$ наблюдаются окисление с образованием окалины и возрастание скорости К металла, вызываемое присутствием H_2S, SO_2, H_2O, а также содержащимися в ОГ примесями. Примеси могут вызывать К, находясь в твердом или в жидком состоянии. Отмечается отсутствие конструкционных материалов, обладающих достаточной коррозионной стойкостью в условиях низкотемпературной К Р. Описаны способы уменьшения коррозионных потерь в Р путем снижения или повышения т-ры стенки Р, введения соответствующих в-в (доломитовой пыли, соединений Si, NH_3) в топливо или в ОГ, очистки топлив от примесей, вызывающих К металла. М. Кристаль

29147. Коррозия выпарных установок из красной меди. Варо (Vörösréz besűrítőkészülékek korróziója. Várgó György), Bőr-és cipőtechn., 1957, 7, № 4, 85—87 (венг.; рез. нем., русск.)

Результаты лабор. исследований показали, что причиной усиленной коррозии выпарных установок (ВУ), в которых производится упаривание дубильных экстрактов, является воздействие на металл сульфокислот и аммонийных солей. Для предотвращения коррозионного разрушения этих ВУ рекомендуется заменить Cu на нержавеющую сталь типа 18-8, а также отказаться по возможности от упаривания отходных соков, содержащих много сульфокислот. М. Кристаль

29148. Титан, его получение и свойства. Хесс (Titan, seine Herstellung und Eigenschaften. Hess W.), Chem. Rundschau, 1957, 10, № 7, 141—144 (нем.)

Обзор. Способы получения Ti, физ. свойства и коррозионная устойчивость, применение в хим. машиностроении. Л. Херсонская

29149. Нержавеющая сталь в парфюмерной промышленности. Парет (Stainless steel in aromatics production. Paret Richard E.), Amer. Perfumer and Arom., 1957, 70, № 3, 56, 58 (англ.)

Описаны преимущества нержавеющей стали, применяемой для изготовления оборудования парфюмерной пром-сти. В. Левинсон

29150. Коррозия паровых котлов дымовыми газами. Виделль (Rökgassidig korrosion i ångpannor. Widell Torsten), Teknfören. Finland förhandl., 1957, 77, № 9, 209—218 (шведск.)

Обзорный доклад о 2 типах коррозии паровых котлов: высокотемпературной $> 500°$ и низкотемпературной главным образом $< 200°$. Подробно излагается поведение паровых котлов, обогреваемых нефтяными газами, и связанный с ними материальный ущерб, наносимый продуктами сгорания нефти, вследствие отложений твердых частиц (копоти и др.) и конден-

сации на стенках капель H_2SO_4, вызывающих усиленную коррозию металла. Наряду с рассмотрением условий протекания коррозионного процесса при высокой и низкой т-рах, роли дымовых газов, влияния добавок к нефти (угольного порошка, доломита и пр.) в качестве замедлителей коррозии приводятся данные по коррозионностойким материалам, применяемым для изготовления паровых котлов, их конструкции, обслуживанию и очистке. Библ. 23 назв.

М. Голомбик

29151. **Проблема коррозии на крупных паросиловых установках.** Финнеган (A corrosion problem in large steam generating stations. Finnegan T. J.), Corrosion, 1957, 13, № 6, 63—67 (англ.)

Рассмотрены причины местной коррозии внутренней поверхности стенок труб паровых котлов большой мощности. Эти поражения локализуются в местах, где возможно застаивание котловой воды и часто наблюдается накопление рыхлого черного шлама, состоящего из Fe_3O_4. В нормальных условиях Fe_3O_4 осаждается на поверхности трубопроводов и барабанов котла в виде плотно сцепленного прочного слоя. Такой слой, видимо, защищает металл от воздействия котловой воды. Образование рыхлого осадка Fe_3O_4 может быть вызвано постепенным накоплением Fe, осаждающегося в условиях щел. среды, или же тем, что какие-либо факторы препятствуют формированию защитного слоя Fe_3O_4. В качестве мероприятий, устраняющих данный вид коррозии, рекомендуется поддерживать конц-ию свободной щелочи в котловой воде не выше определенного оптимума или периодически производить промывку котла водой, слегка подкисленной HCl.

А. Шаталов

29152. **Предохранение от коррозии коротковолновых установок, работающих в агрессивных условиях.** Фуллер (Maintaining microwave equipment under corrosive conditions. Fuller C. G., Jr), Petrol. Engr, 1957, 29, № 5, D-61—D-62, D-64, D-66 (англ.)

Коротковолновые радиостанции, обслуживающие нефтяные промыслы, сильно подвержены коррозии вследствие наличия в атмосфере следов H_2S. Сильнее всего коррозия поражает Ag-поверхности контактов цоколей ламп, реле и т. п. Рекомендуется заменить серебрение деталей, не подвергающихся трению, родированием, что увеличивает продолжительность службы их от нескольких недель до нескольких лет. Родирование по слою Ag бесполезно. Контакты цоколей, реле и т. п., а также телефонов рекомендуется защищать смазкой «Tunerlub». Пыль, попадающая в смазку, создает посторонние шумы, поэтому смазку периодически рекомендуется обновлять. Контакты приходится проверять, иногда даже ежедневно. Число контактов в воздушных линиях следует сводить до минимума и т. п.

Ю. Аронсон

29153. **Предотвращение коррозии стальной арматуры в бетоне.** Коппард (Preventing corrosion of steel reinforcements in concrete. Coppard Christopher), Prefabric. and New Build. Techn., 1957, 4, № 47, 506—507 (англ.)

Коррозия (К) стальной арматуры происходит и в период ее хранения до закладки в бетон, и во время схватывания и твердения бетона и, наконец, во время эксплуатации под влиянием проникающих через поры в бетоне кислых атмосферных осадков. Одной из причин, усиливающих К арматуры, является образующийся слой ржавчины на ней, который как принято считать, обеспечивает хорошее сцепление стали с бетоном, но одновременно поверхность стали активируется, что сильно повышает ее склонность к К. Для предотвращения К арматуры предлагается обработка ее в 3 стадии. В 1-й стадии для удаления окалины рекомендуется струднеобразный препарат Jenolite D. J. 4, наносимый кистью, распылением или погружением. Можно также применять травление и механич. обработку; 2-й стадией является обработка фосфатирующим р-ром, одновременно удаляющим ржавчину; рекомендуется препарат Jenolite RRN, наносимый на холоду теми же способами, что и предыдущий; 3-й стадией является процесс нанесения покрытия Jenolite GS3. Препарат связывает остатки предыдущего фосфатирующего р-ра, образуя после 30-минутной сушки покрытие, стойкое к влаге, щелочи и к-там. Принятая толщина слоя бетона при данном способе защиты может быть снижена, так же как толщина металла самой арматуры.

Ю. Аронсон

29154. **Случаи щелочной коррозии на котлах повышенного давления.** Деев И. Т., Морозова К. М., Сб. материалов по обмену опытом эксплуатации энерг. установок. Молотов, Книгоиздат, 1957, 87—91

Отмечается, что за последние 5 лет, когда усилились коррозионные повреждения труб, жесткость питательной воды составляла 4—15 (периодически 25—40) *мкг-экв/л*, содержание Fe 0,05—0,08 *мг/л*. Металл вблизи коррозионных язвин имел сетку межкристаллитных трещин. Поверхность труб была загрязнена накипью и окислами железа. Причиной повреждений труб является щел. коррозия металла в результате глубокого упаривания котловой воды в местах трещин слоя накипи и под слоем отколовшихся кусочков последней. Рекомендованы замена труб и ряд мероприятий по уменьшению кол-ва накипи и шлама в котлах, в особенности следует упорядочить водоподготовку.

А. Мамет

29155. **Коррозия котлов с высокой температурой пара.** Вернер (Die Korrosion in Hochtemperaturkesseln. Werner M.), Werkstoffe und Korrosion, 1957, 8, № 10, 587—596 (нем.)

Рассмотрены вопросы окисления аустенитных хромоникелевых (типа 16/13) сталей в условиях воздействия водяного пара и топочных газов в котлах с высоким перегревом пара. Построена диаграмма для определения низшего и высшего срока эксплуатации пароперегревательных труб до разрыва при окислении металла паром по линейному и параболич. законам. При отсутствии особых факторов, способствующих резкому усилению коррозии (К), окисление стали паром протекает по параболич. закону. Пароводяная К сильно интенсифицируется при контакте металла с конц. р-ром или расплавом NaOH, а также с расплавом нейтр. солей ($NaCl + Na_2SO_4$), которые разрушают защитную окисную пленку. Коррозионные транскристаллитные трещины в напряженном металле могут образоваться при контакте его с р-ром хлоридов щел.-зем. металлов. Т-ра наружной стенки пароперегревательных труб определяется величиной теплонапряжения, поэтому К топочными газами значительно усиливается при размещении труб в зоне радиационного обогрева, в которой т-ра стенки может быть $> 700°$. Срок службы труб в этом случае сокращается до 32—36 тыс. час. Резкое усиление наружной К вызывается образованием на поверхности труб жидкой фазы — расплава пиросульфата и двойных сульфатов калия и железа (эвтектика), плавящихся при 400—700°. Присадка ванадия к аустенитным сталям резко повышает их механич. прочность, но понижает стойкость против К, так как V_2O_5 сильно снижает т-ру плавления окисной пленки на металле.

А. Мамет

29156. **Коррозия металлов и других материалов в очень загрязненной атмосфере.** Зарич (Korozija metala i drugih materijala usled jako zagađenih industriskih atmosfera: mogućnosti zaštite sa specijalnim osvrtom na bazene Bora i Ženice. Zarić Milan),

Zašt. mater., 1957, 5, № 7, 254—257 (сербо-хорв.; рез. франц.)

Детально анализируются загрязнения атмосферы, придающие ей агрессивность по отношению к конструкционным материалам. Происхождение и кол-во примесей в сельской, городской, промышленной, приморской и спец. атмосфере. Описывается характерное поведение некоторых металлов в различных атмосферных условиях. Специально изложено влияние промышленной атмосферы на конструкционные материалы. Т. Шалаева

29157. Повышение устойчивости дендритных частиц медного порошка против измельчения. Помосов А. В., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 69, 65—73

Для повышения устойчивости дендритных частиц порошкообразной Cu против измельчения в процессе обработки и транспортирования предлагается стабилизировать ее жидкими (калиевыми) мылами или хозяйственным мылом с содой в соотношении 1 : 1. При этом одновременно достигается надежная защита Cu против коррозии. Эффект упрочнения дендритной структуры высокодисперсных частиц металла объясняется, исходя из полимолекулярного строения стабилизирующих пленок (СП). Полимолекулярный характер фазовых Cu СП подтверждается прямым определением уд. поверхности и измерением расхода мыла на стабилизацию. А. Левин

29158. Коррозионные испытания различных металлов в продажных растворах удобрений. Фишер-Шлемм, Крепела (Korrosionsversuche mit verschiedenen Metallen in Handelsdüngerlösungen. Fischer-Schlemm W. E., Krepela W.), Landtechn. Forsch., 1957, 7, № 5, 138—139 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Результаты коррозионных испытаний чугуна, Cu, неоксидированного и оксидированного Al, неоцинкованной и оцинкованной стали в р-рах минер. удобрений (РМУ) показали, что внесение в почву продажных РМУ в обычно принятых на практике конц-иях не снижает срока службы применяемых для этой цели распыливающих установок, так как испытанные металлы обладают в этих условиях достаточной коррозионной стойкостью. М. Кристаль

29159. Исследования металлопокрытий в лаборатории Скетти-Холла Британской Ассоциации по исследованию железа и стали.— (Metal coating research at the Skelty Hall laboratories of the British Iron and Steel Research Association.—), Metal Finish. J., 1957, 3, № 31, 273—280, 294 (англ.)

Обзор работ по изучению металлич. и неметаллич. покрытий по стали, проведенных лабораторией Скетти-Холла Британской Ассоциации по исследованию железа и стали, начиная с 1946 г. А. Шаталов

29160. Влияние хромирования на усталостную и коррозионно-усталостную прочность стали. Гликман Л. А., Супрун Л. А., Богорад Л. Я., Гакман Э. Л., Тр. Центр. н.-и. ин-та морск. флота, 1956, вып. 5, 36—42

Результаты исследования влияния режима хромирования на коррозионно-усталостную и усталостную прочность стали (УПС) показали, что снижение УПС в результате хромирования объясняется возникновением в хромовом покрытии растягивающих остаточных напряжений, вызывающих его разрушение при циклич. напряжениях, причем трещины покрытия являются концентраторами напряжения, снижающими прочность основного металла. Установлено, что пористое хромирование не снижает УПС. При других видах хромирования восстановление УПС достигается отпуском при 550—600°, что объясняется снятием остаточных напряжений покрытия, а также, возможно, некоторыми изменениями механич. свойств покрытия. В. Лукинская

29161. Цинкование чугуна. Хискок (La galvanisation de la fonte. Hiscock A.), Zinc, cadm. et alliages, 1957, № 10, 13—24, 47 (франц.)

Результаты исследования процесса горячего цинкования чугуна показали, что встречающиеся практич. затруднения в этом процессе не связаны с изменениями в составе или структуре чугунов, а вызваны наличием песка на поверхности изделия. Изучением влияния продолжительности погружения на вес покрытия (ВП) при двух методах подготовки (травлением и опескоструиванием) установлено, что ВП возрастает пропорционально времени погружения. Для получения сплошного покрытия при хорошо очищ. образце достаточно 2—3 мин. погружения при 450°, что обеспечивает получение на его поверхности слоя Zn весом в 460—600 *г/м²* независимо от вида чугуна и метода подготовки. Приведены данные, характеризующие влияние содержания Si и P на ВП, которое уменьшается с увеличением содержания Si (1,5—4%) и P (0,1—1%). Однако влияние Si и P и изменение микроструктуры незначительны при кратковременном цинковании. ВП составляет 600—900 *г/м²* при погружении на 2 мин. 30 сек. и 450°. При более длительном времени погружения ВП изменяется от 750 до 3000 *г/м²*. Указывается, что большого снижения расхода Zn можно добиться путем уменьшения длительности цинкования с 15 мин. до 2 мин. 30 сек., что потребует тщательной подготовки чугунного литья перед цинкованием. А. Рейхштадт

29162. Белая ржавчина на оцинкованных изделиях. Ее возникновение и защита от нее. Девес (Weißer Rost auf verzinkten Waren — Seine Entstehung und Verhütung. Daeves Karl), Draht, 1957, 8, № 8, 334—335 (нем.)

Рассматриваются возможные причины возникновения белых продуктов коррозии (БПК) на оцинкованных изделиях. Основной причиной, вызывающей появление БПК, является оседание на поверхности изделий конденсата. БПК возникают обычно на изделиях, находящихся в плотно закрытой упаковке, а также в закрытых вагонах и на складах. Защитой может быть предотвращение резких перепадов т-ры и хорошая вентиляция помещения; при невозможности последней рекомендуется применение смазок. Отмечается, что обработка в р-ре хромата после цинкования не предотвращает образования БПК, а только несколько задерживает ее распространение. М. Кристаль

29163. Способ покрытия молибденом внутренней поверхности труб большого диаметра. Хегарти (A process for the deposition of molybdenum inside large-bore tubing. Hegarty A.), Metal Finish. J., 1957, 3, № 33, 349—352 (англ.)

Трубы диам. 40,6 *мм* и длиной ~ 60 *см* покрывались молибденом путем восстановления $MoCl_5$ (I) водородом до металла. Трубы предварительно полировались и покрывались хим. способом слоем Co (6,25 μ) для предотвращения р-ции Mo с C стали. I вводился в трубу путем пропускания нагретого Ar через расплавленный I (250°). Затем в смесь Ar с парами I добавлялся H_2 и вся смесь поступала снизу в покрываемую трубу, установленную вертикально. Осаждение Mo происходило на участке трубы, нагретом снаружи (до 900—950°) кольцеобразной газовой горелкой. Нагреватель перемещался со скоростью 50 *мм/час* сверху вниз. Остальная часть трубы подогревалась ИК-лампами выше т-ры конденсации паров I. Остаточное давление внутри трубы поддерживалось в пределах 15—20 *мм* рт. ст. При недостатке I осаждение Mo происходит очень медленно, при избытке осадок

пористо и плохо сцепляется. Плохого качества осадок получается также при давл. > 200 *мм* рт. ст., при движении нагревателя в одном направлении со смесью газов и т. п. Покрытие может найти применение в хим. пром-сти в тех случаях, когда может быть использована высокая механич. прочность Mo, его сопротивление эрозии и истиранию, а также его высокая коррозионная стойкость. Скорость окисления Mo кислородом при высокой т-ре чрезвычайно велика.
Ю. Аронсон

29164. **Трубы и сосуды с защитными покрытиями из свинца.** **Рейнерт** (Rohre und Behälter mit Schutzüberzügen aus Blei. Reinert M.), Techn. Mitt., 1957, 50, № 7—8, 272—277 (нем.)

Рассматриваются механич. и хим. свойства чистого Pb и влияние незначительных примесей некоторых элементов на изменение его свойств. Отмечается зависимость механич. свойств и коррозионной стойкости Pb от величины зерна. Оптимальные значения механич. прочности и коррозионной стойкости наблюдаются не у чистого, крупнозернистого Pb, а у мелкозернистого с незначительным кол-вом примесей других металлов. Указывается на невозможность упрочнения Pb путем наклепа (Pb при комнатной т-ре склонен к рекристаллизации). Рекомендуется при использовании Pb в качестве несущей конструкции учитывать такие характеристики, как предел ползучести (σ_n) и длительную прочность (σ_D). Хим. стойкость Pb в к-тах объясняется самопассивацией, т. е. образованием защитных пленок соответствующих Pb-солей. Описывается поведение чистого Pb и Pb с незначительными примесями в H_2SO_4 при различных условиях. Разбираются способы защиты листовым Pb различных труб и аппаратов. Указывается на большие недостатки такого метода защиты при эксплуатации в условиях больших колебаний т-ры или вибрации. Методу обкладки листовым Pb противопоставляется как наиболее прогрессивный метод гомог. свинцевания. Приводятся данные о структуре и поведении гомог. Pb-слоя в различных эксплуатационных условиях. Описываются возможности применения этого метода для защиты автоклавов, колонн, сосудов и труб. Рассматриваются пути эксперим. определения сцепляемости покрытия с основным материалом и различные способы контроля полученного Pb-слоя.
А. Тумовский

29165. **Пламенное или холодное напыление защитных покрытий.** **Рейнингер** (Flamm- oder Kaltaufspritzen von Schutzüberzügen? Reininger Hans), Maschinenmarkt, 1957, 63, № 76, 11-13 (нем.)

При обычном способе пламенного напыления получающийся слой всегда пористо, что сильно снижает его эффективность. Холодное напыление порошка металла, неметаллич. материала или других различных порошков осуществляется обычно посредством пистолета с двумя соплами. Через одно подается порошок или смесь порошков, через другое — вяжущее, напр. на основе эпоксидных смол. Метод холодного напыления дает возможность получения беспористых покрытий и обладает рядом других преимуществ: позволяет применение любых материалов и смесей с различными т-рой плавления и степенью измельчения, получение покрытий, обладающих не только высокой стойкостью против коррозии, но и стойкостью против механич. износа и т. п. Метод нашел широкое применение в самых различных областях. Для защиты дымовых труб применялся свинец с корундом, для травильных ванн — свинец со стеклом, для вагонеток в коксовом произ-ве — свинец с карбидом кремния, для стальных конструкций — цинк со стеклом или корундом. Испытания покрытий на коррозию и на истирание показали, что покрытия, полученные этим способом, значительно более стойки, чем полученные горячим напылением или гальваническим путем. Испытания проводились во влажных камерах при 50—55° в присутствии SO_2 и CO_2, в холодной, горячей и подкисленной морской воде.
Ю. Аронсон

29166. **Развитие техники металлизации распылением. III.** **Рейнингер** (Weiterentwicklung der Metallspritztechnik (III). Reininger H.), Metalloberfläche, 1957, 11, № 10, 329—333 (нем.)

Приведено описание применяемых в настоящее время аппаратов для металлизации (М), способов обработки покрытий, нанесенных методом М, и способов подготовки поверхности перед М. Приведен также обзор исследований структуры и свойств металлопокрытий. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 56594.
М. Кристаль

29167. **Металлизация как способ защиты от коррозии наружной обшивки вспомогательных судов.** **Гофман** (Metallspritzung als Korrosionsschutz der Außenhaut von Seezeichenkontrollbooten. Hoffmann Siegfried), Schiffbautechnik, 1957, 7, № 9, 511—516 (нем.)

Сравнительным испытанием коррозионной стойкости наружной обшивки судов, обработанной разными способами, установлено, что нанесение перед окрашиванием Zn- или Al-покрытия методом металлизации обеспечивает лучшую и гораздо более длительную защиту от коррозии, чем одна окраска. Экономич. подсчет показывает, что расходы, связанные с металлизацией, окупаются уже через 3 года.
В. Левинсон

29168. **Плакированная сталь. Изготовление и применение в химической промышленности.** **Франсен** (Compoundplåt. Tillverkning och användning inom kemisk industri. Franzén Alf), Tekn. ukebl., 1957, 104, № 11, 211—218 (шведск.)

Подробно описывается способ изготовления плакированной стали по методу Colvill'a. Метод состоит в том, что одна пластина берется из высококачественной, нелегированной или малолегированной стали и служит в качестве основного материала, а другая из нержавеющей кислотоупорной стали, Ni или монель-металла для внутренней обкладки. Эти пластины в виде 2 слоев основного материала и 2 внутренних слоев из коррозионностойкого металла накладываются друг на друга и подвергаются не точечной, как это производилось ранее, а автогенной сварке — по всей поверхности, причем для предотвращения сваривания внутренних пластин между последними прокладывается слой Cr_2O_3, Al_2O_3 или MgO, а затем после сварки полученный «пакет» прокатывается до толщины от $^1/_5$ до $^1/_{15}$ его исходной величины. Кроме этого, приводятся данные по предварительной обработке, условиям сварки, окончательной отделке пластин, их свойствам и расчетам прочности, а также приводятся примеры по использованию этих пластин в качестве конструкционного материала в различных отраслях пром-сти. Особенно широкое применение в последние годы плакированная сталь нашла в нефтяной пром-сти для крекинговых установок, дистил. колонок и пр. и в целлюлозном произ-ве для изготовления автоклавов и кислотостойких цистерн. Для первых используется хромистая сталь, содержащая 13% Cr и 0,08% C, а для вторых — сталь типа 18/12/2,5 Mo, содержащая C < 0,06%.
М. Голомбик

29169. **Обработка раствором хромовой кислоты. Исследование с применением меченых атомов.** **Эйслер** (Chromic acid rinse treatment. Radiometric evaluation. Eisler S. L.), Industr. Finish, 1957, 9, № 111, 818—821 (англ.)

Обработка металлич. поверхности р-ром хромовой к-ты (I) после фосфатирования придает большую кор-

розионную стойкость покрытиям. Кол-во **I**, адсорбируемой фосфатной пленкой, невозможно определять обычными аналитич. методами. К р-ру, которым производилась обработка, добавлялось небольшое кол-во **I**, содержащей изотоп Cr^{51}. Измерением радиации образцов после обработки удалось установить, что кол-во адсорбированной I составляет ~ 0,02—0,15 *г* на 1 *м²*. Чем выше конц-ия р-ра I, тем большее кол-во ее адсорбируется покрытием, но при чрезмерном повышении ее конц-ии она начинает разрушать покрытие. Адсорбция I увеличивается при добавлении в ее р-р фосфорной к-ты. При обезжиривании трихлорэтиленом I практически не десорбируется. При промывке кипящей и холодной водой удаляется соответственно ⩽ 17 или 6% адсорбированной I. Оптимальные результаты дает обработка р-рами, содержащими ~2,25 *г/л* I или 1,2 *г/л* I и 1,2 *г/л* фосфорной к-ты. pH р-ра должен быть 2—3. Ю. Аронсон

29170. Защита металлов от коррозии воронением. **Христич Б., Христич И. К.,** Сб. студ. научн. работ. Ростовск.—н/Д гос. пед. ин-т, 1957, вып. 1(22), 135—140

Ознакомление учащихся средних школ на внеклассных занятиях или в хим. кружках с одним из эффективных средств борьбы с коррозией — воронением. Перечисляются необходимые материалы и реактивы, применяемые для подготовки поверхности металла и для воронения. Приводится состав очистительных, декапировочных и оксидировочных ванн и режим технологич. процесса. В. Лукинская

29171. Химическое фрезерование. Клоз (Milling with chemicals. Close Gilbert G.), Metal Prod. Manufact., 1957, 14, № 6, 46—48, 91—92 (англ.)

Описан процесс хим. фрезерования (ХФ), состоящий в том, что на изделие наносится жидкость, которая, высохнув, оставляет химически прочную, но плохо пристающую пленку. На пленку накладывают шаблон, соответствующий по форме и размерам площади, подлежащей ХФ, и по этому шаблону подрезают, а потом снимают пленку. В травильной ванне незащищенные пленкой участки подвергаются растворению. Скорость растворения составляет 0,025 *мм/мин.* Для ХФ Al-сплавов применяют щел. травильные р-ры при 82°, обработку стали, Mg и Ti ведут в кислых р-рах при т-ре ~50°. В. Левинсон

29172. Защита бетонных канализационных линий. Парди, Стадли (Concrete sewer protection. Pardee Lyall A., Studley E. G.), Water and Sewage Works, 1957, 104, № 4, 145—149 (англ.)

Рассматриваются наиболее экономич. методы защиты канализационных линий от коррозии H_2SO_4, образующейся в результате окисления H_2S, присутствующего в большинстве открытых канализационных систем: механич. защита футеровочными керамич. плитками и плитками из пластмасс, применение гончарных труб или эксплуатация канализационных систем под давлением. В. Лукинская

29173. О применении кислотоупорного бетона в химической аппаратуре. Березин Б. В., Кокс и химия, 1957, № 10, 51—53

На Макеевском коксохим. з-де для защиты внутренней поверхности аппаратов применяется футеровка кислотоупорным бетоном взамен Pb или диабазовой плитки. При защите вертикальной поверхности или потолка аппарата бетон армируется стальной проволокой. Преимуществом футеровки из кислотоупорного бетона перед другими видами антикоррозионных покрытий является более длительный срок ее эксплуатации и упрощение технологии ремонта. Т. Фабрикант

29174. Защитные покрытия из битумных рулонных материалов. Янкелев Л. Ф., Стр-во предприятий нефт. пром-сти, 1957, № 8, 15—16

Приводятся результаты обследования состояния рулонных защитных покрытий промышленных трубопроводов на предприятиях нефтяной пром-сти, расположенных в 23 районах страны с резко отличительными климатич. условиями. Обследовались рулонные покрытия из рубероида, пергамина, гидроизола, нанесенные на тепловую изоляцию. В удовлетворительном состоянии находятся покрытия из рубероида с двусторонней пропиткой и односторонней присыпкой. Почти $^1/_6$ обследованных покрытий из пергамина оказались в неудовлетворительном состоянии. Покрытия из битумных рулонных материалов имеют ряд недостатков. Их нельзя наносить на изгибы трубопроводов, неровная поверхность теплоизоляции может вызвать разрыв рулонного материала при затяжке наружных колец. Преимуществом является повышение степени индустриализации теплоизоляционных работ на прокладке трубопровода. Р. Салем

29175. Наполненные стеклянным волокном эпоксидные смолы для защиты от коррозии и эрозии. Оксфорд (Epoxy-fiberglass armoring for corrosion-erosion protection. Oxford W. F., Jr), Corrosion, 1957, 13, № 10, 17 (англ.)

Описана защита от коррозии и эрозии оборудования нефтедобывающей пром-сти эпоксидными смолами, наполненными стеклянным волокном. Покрытие состоит из одного слоя эпоксидной смолы, трех слоев стеклянной ткани толщиной 0,25 *мм*, пропитанной эпоксидной смолой, одного отделочного слоя эпоксидной смолы, толщина всего покрытия ~ 4,7 *мм.* Через 10 месяцев эксплуатации покрытие находилось в хорошем состоянии. Т. Фабрикант

29176. Ацетобутиратцеллюлозный пластик как антикоррозионный материал. Ролф (Cellulose acetate butyrate's role in protection. Ralph T. L.), Corros. Technol., 1957, 4, № 3, 86—88 (англ.)

Пластмасса «тенайт» (Т) на основе ацетобутирата целлюлозы (АЦ) обладает высокой светостойкостью: после 32 месяцев экспозиции прозрачной пленки Т толщиной 1,9 *мм* в пустыне Аризона не отмечено растрескивания и заметного изменения прозрачности. Р-ры АЦ в касторовом масле (конц-ия 35%) используют для получения защитной пленки на приборах и инструментах окунанием при 149—163° с целью предохранения их от коррозии при хранении и транспортировке. Трубы из Т успешно применяют для транспортировки сернистой корродирующей нефти, натурального газа и воды; стальные трубы, покрытые Т, работают под давл. до 70 *ати.* Л. Песин

29177. Пластмассы как антикоррозионный материал. Хермелинг (Plaste im Korrosionsschutz. Hermeling W.), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 4, 152—156 (нем.)

Обзор. Рассмотрены свойства основных типов антикоррозионных пластмасс. Приводится описание обкладки аппаратуры с помощью поливинилхлоридных пластиков и покрытия путем газопламенного напыления их. Рассмотрены также покрытия лаками горячей сушки и гуммирование. Библ. 3 назв. Л. Песин

29178. Защита от коррозии кабелей. Ости (Protection des câbles contre la corrosion. Osty M.), Corros. et anticorros., 1957, 5, № 10, 294—298 (франц.)

Описываются методы защиты электрич. кабелей от коррозии, возникающей главным образом вследствие контакта влаги с металлич. оболочкой в условиях наличия блуждающих токов, путем применения покрытий из пластиков: полиэтилена, смесей на основе полихлорвинила и композиций битума со стеклянным волокном. Приводятся методы ускоренных испытаний защитных свойств покрытий и испытаний их на механич. прочность. Т. Фабрикант

29179. **Покрытие внутренней поверхности 36-дюймовых труб пленкой. Рисен** (Here's how Transco internally coats 36- in. pipe. Resen F. Lawrence), Oil and Gas J., 1955, **54**, № 7, 111—112, 114—115 (англ.)

Сообщается о проведении на трубопрокатном з-де опытов покрытия внутренней поверхности новых 36″ и 30″ газопроводных труб антикоррозионным составом, представляющим собой продукт конденсации полимеров эпихлоргидрина и бифенола. Хим. ф-ла этого соединения (I):

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2CHCH_2}\left[-O-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_4-OCH_2\underset{CH_2-}{\overset{}{C}}HOH\right]_n O-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_4-O-\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2CHCH_2}$$

Пленка после высыхания отличается адгезией, хим. стойкостью и эластичностью. Толщина пленки ~0,038 *мм*. Описана технология процесса подготовки труб для покрытия и произ-ва самого покрытия. Приводятся данные испытания пленки на прочность, истирание, долговечность, выветривание, стойкость по отношению к ряду спиртов, к-т, щелочи. Приводятся примеры целесообразности нанесения такой защитной пленки на водо- и газопроводных трубах. П. Богаевский

29180. **Как достигнуть коррозионной защиты на срок до 20 лет. Лонг** (How to get 20-year corrosion protection. Long J. S.), Gas Age, 1957, **119**, № 7, 29—30, 32 (англ.)

Указывается, что при условии надлежащей подготовки поверхности изделия и покрытия ее слоем краски достаточной толщины последняя может предохранять изделие от коррозии в течение 20 лет. Толщина пленки высохшей краски должна достигать 0,2 *мм* при условии потерь краски в результате эрозии 0,007 *мм* в год. Приводятся характеристика и предъявляемые к отдельным видам красок требования. В. Лукинская

29181. **Защита от коррозии. Каспар** (Neuere Korrosionsschutzfragen. Kaspar Emil), Internat. Maschinenrundshau, 1957, № 7—8, 98—99 (нем.)

В настоящее время в Европе находит широкое применение окраска с наполнителем — цинковой пылью, которая обеспечивает электрохим. защиту от коррозии (ЗК). Окраска пароходов, различной аппаратуры, стальных конструкций и мелких стальных изделий проводится в Англии и Америке по грунту Ваш — праймер (ВП). Отмечается, что ВП не может долго храниться в странах с тропич. климатом. Исследование механизма ЗК при применении ВП показало, что при прибавлении к нему фосфорной к-ты происходит медленное растворение тетраоксихромата Zn, нейтр-ция этой к-ты и выпадение осадка фосфата Cr. Радиусы ионов Fe и Zn имеют близкие величины, поэтому на поверхности металла образуется фосфатная пленка, в состав которой входят их соединения. При длительном растворении тетраоксихромата Zn происходит освобождение ионов хромата, реагирующих с фосфатной пленкой. Установлено, что фосфатные пленки, в состав которых входят ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} и ионы Zn, обладают высокой коррозионной стойкостью. В Австрии под окраску применяют грунты, в состав которых входят фосфаты щел.-зем. металлов. При этом, как и в случае применения ВП, достаточна грубая очистка поверхности металла. Допускается грунтовка по слегка ржавой поверхности, а также при наличии на ней следов влаги и жиров. Отмечено, что остатки ржавчины на металлич. поверхности взаимодействуют с грунтом, в результате чего образуется фосфат Fe, обладающий хорошей адгезией с металлом. В обычных условиях достаточным для ЗК является один слой грунта и один слой окраски; при агрессивных условиях коррозии применяют 2—3 слоя окраски, а также спец. составы ее. Ф. Сломянская

29182. **Современные методы очистки нефтяных резервуаров. Ван-Делиндер** (Modern cleaning methods for tankage equipment. Van Delinder L. S.), Corrosion, 1957, **13**, № 6, 17—18 (англ.)

Описаны методы очистки нефтяных резервуаров от загрязнений различного происхождения. Для удаления масляных и жирных в-в из резервуаров, имеющих стальную, алюминиевую или защищенную фенольными смолами поверхность, рекомендуется промывка горячей (60°) водой с добавкой 0,1% неионного детергента, предпочтительно из группы вторичных спиртов. В. Левинсон

29183. **Торможение коррозии конденсационных систем. Дальбке** (Es posible controlar la corrosión en los sistemas de condensado. Dalbke R. G.), Ingeniería e ind., 1957, **25**, № 275, 80—85 (исп.)

Приводятся примеры применения в конденсационных системах замедлителя коррозии Filmeen (октадециламинацетат), образующего защитную пленку на поверхности металла. А. Гутмахер

29184. **Обобщенная теория механизма торможения коррозии железа в кислых и нейтральных средах, основанная на электрохимическом поведении железа. Де** (A unified theory of the mechanism of inhibition of corrosion of iron in acid and neutral media based on the electrocapillary behaviour of ions. De C. P.), Nature, 1957, **180**, № 4590, 803—805 (англ.)

Рассмотрен механизм замедления коррозии некоторыми добавками капиллярно-активных анионов на основе представления об адсорбции анионов на катодных участках поверхности Fe, корродирующего в нейтр. р-рах. Потенциал катодных участков принимается в этом случае равным 0,06 *в*, что соответствует положительному знаку заряда поверхности Fe. В кислом р-ре стационарный потенциал Fe лежит в области отрицательно заряженной поверхности, поэтому тормозящим действием будут обладать капиллярно-активные катионы или нейтр. молекулы. А. Шаталов

29185. **Оценка эффективности замедлителей коррозии, применяемых в градирнях. Денман, Фридман** (The evaluation of cooling tower corrosion inhibitors. Denman W. L., Friedman Charles B.), Corrosion, 1957, **13**, № 3, 49—55 (англ.)

Приведены результаты испытаний неорганич. замедлителей коррозии (ЗК), полученные на опытной градирне с автоматич. регулированием рециркуляционной воды. В качестве ЗК были применены хроматы, полифосфаты и их смеси. Дается описание аппаратуры, режима технологич. процесса, подготовки образцов и условия проведения испытания. Приведена таблица изменения скорости коррозии в зависимости от дозировки ЗК и т-ры. В. Лукинская

29186. **Исследование органических замедлителей коррозии газопроводов. Каменецкая-Врублевская** (Badania nad zastosowaniem inhibitorów organicznych przeciw korrozji gazociągów. Kamienicka-Wróblewska Zofia), Koks, smola, gaz, 1957, **2**, № 4, 156—157 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Результаты исследования эффективности некоторых органич. замедлителей коррозии (ЗК) на разрушение труб в щел. и слабокислой почве показали, что для защиты трубопроводов можно с успехом применять такие ЗК, как дициклогексиламиннитрит или дифенилмочевина. Последнюю получали из анилина и CS_2, растворяя их в спирте в присутствии S как катализатора. ЗК рекомендуется применять в виде добавки к битумной изоляции трубопроводов. В. Левинсон

29187. Практическое применение химических способов снятия окалины в судостроении. Хабеданк (Praktische Anwendung des Rostumwandlungsverfahrens im Schiffbau. Habedank A.), Schiffbautechnik, 1957, 7, № 9, 516—520 (нем.)

Установлено, что нанесение на ржавую поверхность подводных конструкций вязкого р-ра, основным компонентом которого является H_3PO_4, переводит ржавчину в нерастворимый фосфат и предохраняет их от дальнейшей коррозии. Для обеспечения хорошей защиты необходимо предварительно путем подбора установить оптим. конц-ию H_3PO_4. Защита надводных конструкций таким способом достигается с трудом, особенно во влажное время года. В. Левинсон

29188. Способ введения «силифоса». Нальбах (Siliphos-Impfverfahren. Nalbach H.), Schweiz. Maschinenmarkt, 1957, 57, № 39, 67—68 (нем.)

Приведены общие данные по снижению скорости коррозии аппаратуры, находящейся в воде, путем добавления к воде «силифоса», в состав которого входят полимеры фосфатов и кремнекислота. М. Кристаль

29189. О механизме ингибиторного действия гетероциклических азотистых оснований при травлении стали в серной кислоте в присутствии некоторых анионов. Русьянова Н. Д., Гофтман М. В., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 10, 1564—1569

Изучалось тормозящее действие (ТД) галоидных ионов $Fe(CN)_6^{4-}$, SCN^{1-}, CN^{1-}, хинолина и фракции азотистых оснований каменноугольной смолы, отгоняющейся при 250—270°, на растворение стали 3 в 12%-ной H_2SO_4 при 70°. Существенное повышение ТД в присутствии ионов SCN^{1-}, Br^{1-} и J^{1-} можно объяснить образованием на поверхности Fe плотной пленки комплексного соединения, в которое входит Fe, хинолин и какой-либо анион. Из числа подобных комплексных соединений были выделены в чистом виде $Fe(SCN)_6(C_9H_8N)_4$, т. пл. 93°, $C_9H_8N \cdot SCN$, т. пл. 138°, $C_9H_8N \cdot J$, т. пл. 195°, и $C_9H_8 \cdot N \cdot Br$. Анионы, не способные вступать в комплексные соединения с хинолином, почти не оказывают влияния на ТД хинолина (Cl^{1-}, CN^{1-}, $Fe(CN)_6^{4-}$). Максим. тормозящий эффект наблюдается при таком соотношении компонентов, при котором обеспечиваются оптимальные условия протекания р-ции: $Fe(SCN)_2 + 4RNH \cdot SCN \rightarrow Fe(SCN)_6(R\overset{+}{N}H)_4$ (R — остаток азотистого гетероциклич. соединения), для чего необходим некоторый избыток ионов родана. Однако большой избыток SCN-ионов снова понижает тормозящий эффект. А. Шаталов

29190. Защита от влажности при хранении и транспортировке авиационных материалов, в частности защита моторов с помощью влагопоглотителей. Бодуэн (Protection contre l'humidité dans le stockage et l'expédition de matériel aéronautique, en particulier de meteurs, au moyen de déshydratants. Baudoin R.), Matér. et techn. engins-fusées et aviat. Paris, A. E. R. A., 1956, 212—214 (франц.)

См. также РЖХим, 1957, 29227.

29191. Мероприятия по предотвращению коррозии путем создания соответствующей атмосферы. Кутцельнигг (Maßnahmen zur Verhinderung der Korrosion durch Aufbereitung der Atmosphäre. Kutzelnigg A.), Werkstoffe und Korrosion, 1957, 8, № 8—9, 492—498 (нем.)

Приведены данные по составу воздуха, возможному содержанию загрязнений в различных местностях и произ-вах. В качестве простейшей меры защиты от коррозии внутри помещений рекомендуется осушка воздуха, которая осуществляется различными способами. Достаточным считается осушение воздуха на складах до 40—45% относительной влажности. Эффективная защита изделий от коррозии в атмосфере может быть достигнута применением защитных смазок. Удаление пыли во внутренних помещениях достигается при помощи масляной или электрич. газовой очистки, а удаление ядовитых примесей из атмосферы производится адсорбцией, абсорбцией или каталитич. окислением. Указывается, что SO_2 можно удалить из воздуха с помощью фильтров из активированного угля. М. Кристаль

29192. Снижение расходов по эксплуатации систем водяного охлаждения путем предотвращения коррозии и образования накипи. Карлс (Cooling-system costs cut by corrosion and scale prevention. Carls William H., Jr), Petrol. Engr, 1957, 29, № 5, D-52, D-54, D-56 (англ.)

Для предотвращения коррозии систем водяного охлаждения и образования накипи воду подвергают обработке различными химикатами, осаждающими соли, заменяющими вредные соли безвредными, препятствующими росту кристаллов, пассивирующими металл и т. п. Приводятся данные о применении для этих целей полифосфатов, силикатов, хроматов, поверхностноактивных в-в. Рассмотрены другие способы предотвращения указанных явлений. Ю. Аронсон

29193. Катодная защита на бумажных фабриках. Леман (Cathodic protection in pulp and paper mills. Lehmann Joseph A.), South. Pulp and Paper Manufacturer, 1957, 20, № 7, 104—107 (англ.)

Отмечается, что одной из главных задач при применении катодной защиты (КЗ) является выбор системы защиты и материала анодов. При защите гальванич. анодами могут применяться Mg, Zn и Al. В системах КЗ с наложенным током материалом анодов может быть уголь, графит, Al, Pt и высококремнистый чугун. Большие трудности при осуществлении КЗ представляет определение необходимого тока. Величина защитного тока для неизолированного подземного трубопровода обычно равна 10,7—32,3 *ма/м²*, а для неизолированного подводного трубопровода 54—86 *ма/м²*. При хорошей изоляции подводный трубопровод защищается плотностью тока всего в 0,11 *ма/м²*. Более трудна КЗ конденсаторов, которая требует плотности тока в 1075 *ма/м²*. Хорошие результаты КЗ дает в сочетании с виниловыми и каменноугольносмоляными покрытиями, а также с различными обертками. За последние годы КЗ начинает все шире применяться на бумажных ф-ках для защиты внутренней поверхности резервуаров, оборудования для обработки воды, трубопроводов, энергетич. кабелей, фильтров, конденсаторов и теплообменников. В. Притула

29194. Катодная защита подземной и подводной трубопроводной системы. Уитли (Cathodic protection of a semi-marine pipeline system. Whitley B. J.), Corrosion, 1957, 13, № 8, Techn. top., 117—118 (англ.)

Описана система защиты трубопроводов на о. Мустанга. Трубопроводы были изолированы каменноугольносмоляной эмалью с оберткой или асбестовым картоном или стеклянной тканью. Подводный отрезок, кроме того, имел бетонное покрытие. Первая секция длиной 9,1 *км* и диам. 10 дюймов сначала была включена в общую систему катодной защиты главной магистрали, от которой она отходила. Для указанной секции нужен был ток 7,5 *а* при 6 *в*. Для защиты подводной части и 22,5 *км* линии нужно было сначала 170 *а*, что обеспечивало в удаленной точке защитный потенциал в 0,81 *в* по медносульфатному электроду. Поляризация была настолько хороша, что даже при заметном уменьшении тока защитный потенциал сохранялся. Для обеспечения более полной защиты при постоянной подаче тока 96 *а* при 13 *в* было решено временами подавать ток от сварочного генера-

тора 270 *а* для дополнительной поляризации. Отмечено, что лучшая защита достигалась при меньшем токе, но при большей длительности его наложения.
В. Притула

29195. **Танкеры США не подвергаются коррозии.** Грайндрод (U. S. tankers freed from corrosion. Grindrod John), Corros. Technol., 1957, 4, № 8, 278—280 (англ.)

Американская химическая компания применила катодную защиту (КЗ) на двух океанских танкерах: «Марин-Кемист» в 12 500 *т* в 1950 г. и «Марин-Дау-Кемист» в 18 000 *т* в 1954 г. На первом было установлено 2 группы Mg-анодов по 53 шт. весом 27,2 *кг* каждый. Каждая группа устанавливалась непосредственно около бокового киля с обеих сторон судна. После двух лет работы выяснилось, что 20% площади корпуса, главным образом на корме, не получили достаточной КЗ. Тогда аноды были рассредоточены — установлено 6 групп по 20 анодов того же веса. По 2 группы устанавливались около каждого бокового киля и 2 группы с обеих сторон корпуса у кормы. Так как докование через год показало некоторое наличие коррозии на носу, там были установлены 2 группы таких же анодов по 10 шт. каждая. Через 13 месяцев докование показало эффективность КЗ всего корпуса. В результате применения КЗ уменьшилось обрастание. На другом танкере КЗ была установлена еще до спуска его на воду путем применения 180 Mg-анодов по 27,2 *кг* в 6 группах. Осмотр танкера через 3 месяца после спуска судна на воду показал наличие только незначительной коррозии на носу, где краска была содрана цепями. Незначительная коррозия наблюдалась также на корме, в том числе на самом винте, но посредине судна была полная защита участка площадью в 185 $м^2$, где краска была совсем содрана. Экономия от применения КЗ составила $\sim$1000 долларов в год.
В. Притула

29196. **Опыт электрической защиты подводного трубопровода Артем — Апшерон от коррозии.** Башаев А. Е., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1957, № 6, 10—12

Краткое описание катодной защиты (КЗ) подводного нефтепровода Артем — Апшерон протяжением 7,5 *км*. Сооруженный в 1935 г. нефтепровод получил сквозные проржавления уже в 1948 г. Для защиты на его концах были установлены станции КЗ с питанием от выпрямителей ВСА-6М. Параметры постоянного тока выпрямителей были 100 *а* и 10 *в*. Эффективность действия КЗ, введенной в 1952 г., сказалась в том, что число проржавлений резко упало, с 9 до 1 в год, а затем в 1954 г. они совсем прекратились. После выключения КЗ в 1955 г. число сквозных проржавлений резко увеличилось до 9—10 в год. Наибольшее число проржавлений нефтепровода приходится на наиболее глубокое место пролива В. Притула

29197. **Применение кабелей при катодной защите.** Риордан, Фишер (The application of cable in cathodic protection. Riordan M. A., Fisher R. G.), Corrosion, 1957, 13, № 8, t519—t526 (англ.)

Рассматриваются требования, предъявляемые к соединительным кабелям в системах катодной защиты (КЗ). Приводятся значения уд. сопротивления для проводов из Cu, Al, Pb и Fe. Даны обоснования для выбора изоляции кабеля и защитной его оболочки в случае применения для систем КЗ. Приводятся физ. характеристики и данные о скорости старения полиэтиленовой и полихлорвиниловой изоляции оболочки. Рассматриваются электрич. стабильность различных типов изоляции при испытаниях в течение 6 месяцев погружением в водопроводную воду и в некоторые хим. среды, механич. свойства изоляции, требования к изоляции в зависимости от окружающей среды, условий ее применения и требований к выполнению соединений кабеля. Для КЗ лучшим признан кабель, имеющий полиэтиленовую изоляцию и полихлорвиниловую оболочку, при толщине первой 1,6—2,4 *мм* и второй 1,2—1,6 *мм*. Приводятся ф-лы для определения экономики применения Al-кабеля. Значительную часть общей стоимости КЗ составляет стоимость кабеля. Описаны результаты испытаний полиэтилена и полихлорвинила в ацетоне, уксусной и масляной к-тах, керосине, бензине, сырой нефти. В. Притула

29198. **Новый метод прямого определения скорости коррозии путем измерения сопротивления.** Стормонт (Corrosion rates directly measured by new resistance method. Stormont D. H.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 3, 85—87 (англ.)

Описан коррозиометр, принцип действия которого основан на измерении сопротивления образца металла или сплава посредством мостовой схемы. В плечи моста входят испытуемый и стандартный образцы, изготовленные из одного и того же материала. Первый подвергается коррозионному воздействию, второй предохраняется защитной оболочкой. Шкала прибора позволяет вести прямой отсчет в единицах, выражающих меру коррозии. Приведено несколько кривых коррозия — время, полученных с помощью коррозиометра по измерению электросопротивления образцов, подвергавшихся коррозии на установках газолиновой пром-сти. А. Шаталов

29199 П. **Способ защиты поверхности стали от коррозии путем удаления ржавчины пламенем.** Видерхольт, Кемпер, Каспрас, Помаска (Verfahren zum Korrosionsschutz von Stahloberflachen durch Flammentrostung. Wiederholt Wilhelm, Kemper Hudo, Kaspras Boleslaw, Pomaska Wolfgang) [Bundesrepublik Deutschland, vertreten durch den Bundesminister für Wirtschaft, dieser vertreten durch den Präsidenten der Bundesanstalt für Materialprüfung]. Пат. ФРГ 959425, 7.03.57

Предлагаемый способ состоит в том, что удаление толстых слоев ржавчины, окалины и остатков старой краски огневой обработкой и металлич. щетками производят не до получения чистой поверхности, а таким образом, чтобы сталь осталась покрытой равномерным тонким слоем ржавчины, обогащенным FeO, Такой слой обладает одинаково высокой реакционной способностью по всей поверхности металла. Это обеспечивает получение равномерного надежного защитного слоя при последующей хим. обработке. Ее производят такими расплавами флюсов, как, напр., флюсамя на основе эмали или флюсами солей, как. напр., боратами щелочей и (или) двуфосфорнокислыми щелочами, или, наконец, р-рами солей, особенно цинкалюминийфосфата. Полученный при хим. обработке защитный слой нагревают открытым пламенем для придания ему плотности, прочности сцепления с металлом и для надежной осушки. Такая обработка поверхности создает прочный коррозионностойкий подслой для нанесения лакокрасочных покрытий.
Ю. Аронсон

29200 П. **Способ меднения алюминия и алюминиевых сплавов.** Лотон, Росс (Method of copperizing aluminum and aluminum alloys. Lawton Ledra M., Ross Stuart T.) [General Motors Corp.]. Пат. США 2737463, 6.03.56

Способ нанесения Cu-покрытия на Al-поверхность заключается в нанесении при комнатной т-ре композиции, состоящей из $CuCl_2$, взвешенной в смоле, пластифицированной соединением типа трифенила, причем $CuCl_2$ остается во взвешенном состоянии. После нанесения композиции поверхность обрабатывается

для удаления остатка пластификатора и получения сухого хорошо сцепленного покрытия. Сушка производится при 150—180° в течение 30—60 сек. После этого изделие с высушенным покрытием нагревается при 400° в окислительной, восстановительной или нейтр. атмосфере в течение непродолжительного (~ 30 сек.) времени. После нанесения покрытия избыток $CuCl_2$, смолы, пластификатора смывается лучше всего водн. р-ром HCl или NH_4OH. Остается хорошо сцепленное Cu-покрытие. Композиция содержит 2 вес. ч. тонкоизмельченной $CuCl_2$ и 1 ч. пасты, состоящей из тонкорасплавленной смолы, тщательно смешанной с соединением трифенила, имеющим ф-лу C_6H_5-C_6H_4-C_6H_5. Может применяться 1,3- или 1,4-дифенилбензол. Я. Лапин

29201 П. Футеровка емкостей плитками из угля и графита. Нейман, Дёч (Behälterauskleidung aus Kohle- oder Graphitsteinen. Neumann Hans, Doetsch Ernst) [Fa. C. Conradty]. Пат. ФРГ 960453, 21.03.57

Футеровка емкостей ванн, котлов, автоклавов и т. п. плитками из угля и графита получила широкое распространение ввиду их хим. стойкости и хороших теплопроводных свойств графита. Недостатком этой футеровки является различие в коэф. теплового расширения металла и слоя футеровки. При нагревании снаружи через слой футеровки это приводит иногда к отслаиванию его от металла. Кроме того, замазка, применяемая при футеровке, обладает малой теплопроводностью, что снижает теплопередачу, особенно в тех случаях, когда приходится применять подслой из шамота или другого керамич. материала. Для устранения этих недостатков предлагается применение эластичного изолирующего подслоя, компенсирующего различие в коэф. расширения. Теплообмен при этом должен производиться не через слой металла и футеровочного шва, а только через плитки. С этой целью тыльной стороне плиток придается такая форма, при которой установленные на место плитки образуют систему труб для циркуляции тепло- или хладоносителя. Это осуществляется путем создания в плитках отверстий или выемов, или желобков на тыльной стороне, или, наконец, применения гладких плиток такого размера, чтобы между ними и круглой стенкой емкости оставались зазоры в виде круговых сегментов, в которые подводится жидкость, служащая тепло- или хладоносителем. Ю. Аронсон

29202 П. Метод получения защитного покрытия в баках для горячей воды. Беруэлл (Method for producing an aggregate lined corrosion-resistant hot water tank. Burwell Maurel G.) [Century Tank Manufacturing Co.]. Пат. США 24187, 31.07.56

Предлагается защищать от коррозии цилиндрич. баки для горячей воды, котлы и т. д. с помощью цементного покрытия. Бак устанавливается на спец. установке и подвергается сравнительно быстрому вращению и вибрации во время ввода в него портландт-цемента, песка и воды (а также ускорителя схватывания, на основе Na_2SiO_3) до тех пор, пока покрытие не затвердеет. А. Мамет

20203 П. Защитный состав. Радл (Coating composition. Ruddle Allan B.). Пат. США 2745758, 15.05.56

Патентуется сложный защитный состав, образующий при высыхании прочную твердую пленку, сопротивляющуюся действию воды. Смесь А состава: H_2O 1 *л*; $Al_2(SO_4)_3$ 7,5—75 *г*; Na_2SiF_6 7,5—75 *г*; Na_2SiO_3 (крепостью 40° Bé) 2—20 *л*. Крепость смеси не ниже 32° Bé. Смесь В состава: р-р 15 *г* гильсонита, содержащегося в асфальтите, в 40 *мл* минер. масла. 15 *г* гильсонита можно заменить смесью из 5 *г* окиси свинца и 10 *г* гильсонита. Смесь С готовится добавлением 2 *г* Na_2SiF_6 к 50 *мл* смеси А до образования тонкой суспензии геля кремневой к-ты. Рабочий состав готовят смешением приблизительно равных объемов смесей В и С при перемешивании до образования стойкой густой эмульсии, наносимой на поверхность металла. Высохшая пленка может выдержать 25-минутный нагрев до 480° с последующим охлаждением. При этом пленка становится тверже и прочнее. Н. Михайлов

29204 П. Смоляные амины (Rosin amines) [American Chemical Paint Co.]. Австрал. пат. 166332, 5.01.56

Амины общей ф-лы $RN(X)CH_2R'$, где R — абиетил, гидроабиетил или дегидроабиетил, X—H или CH_2R'; R' — радикал, присоединенный к CH_2-группе через атом C, с которым соединен по крайней мере один атом H, и содержащий кетогруппу в α-положении к этому C, а также смеси этих аминов с разными R применяют как замедлители коррозии металлов в кислых р-рах. С. Тайц

29205 П. Способ защиты олова от действия кислых растворов. Рогнер, Цир (Verfahren zum Schutz von Zinn gegen saure Lösungen. Rogner Hans, Ziehr Georg) [Henkel & Cie. C. m. b. H.]. Пат. ФРГ 965805, 19.06.57

Предлагается способ защиты Sn от воздействия на него р-ров к-т путем добавления в р-р продуктов, получаемых при взаимодействии формальдегида с гидросульфитами. Описан случай, когда скорость коррозии луженой жести в 0,5%-ной HCl была снижена с 3,2 *г/м²/час* до 0,73 *г/м²/час* путем добавления к р-ру к-ты 0,05% сульфоксилата Zn. М. Кристаль

29206 П. Замедлитель коррозии. Стаблфилд, Кроппер (Corrosion inhibitor. Stubblefield Edward M., Cropper Walter V.) [Servel, Inc.]. Пат. США 2755170, 17.07.56

Для предотвращения коррозии и выделения H_2 в оборудовании, имеющем детали из Fe, предлагается в р-р хлорида и бромида Li (35—65%) добавлять гидроокись Li (0,041—0,62%) и от 0,15 до 2,0 *г* молибдата Li на каждые 0,093 *м²* поверхности Fe, на которой при этом образуется защитная пленка. А. Мамет

29207 П. Автоматически отключаемая катодная защита бака питания водой. Андрус (Cathodically protected water storage tank with safety shutoff. Andrus Orrin E.) [A. O. Smith Corp.]. Пат. США 2752308, 26.06.56

Описаны 2 вида антикоррозионной автоматически отключаемой катодной защиты для металлич. хранилищ жидкостей: 1) с расходуемым анодом, без питания электрич. током от постороннего источника; 2) без расхода материала анода, с питанием от отдельного источника постоянного электрич. тока низкого напряжения. Ю. Скорецкий

29208 П. Катодная защита металлов в паровой фазе. Андрус (Cathodic protection of metal in vapor space. Andrus Orrin E.) [A. O. Smith Corp.]. Пат. США 2744863, 8.05.56

Предложение о способе катодной защиты (КЗ) поверхности металла, которая находится в контакте с паровой фазой, обладающей электропроводностью при конденсации. Поверхность, подлежащая защите, покрывается слоем абсорбирующего материала, такого как войлок, асбестовый картон и т. п., поверх такого слоя накладывается слой перфорированного металла (ПМ), закрепляемого на конструкции соединительными болтами. В том случае, если КЗ применяется с наложенным током, устраивается спец. ввод для присоединения ПМ к положительному полюсу тока. При протекторной защите ПМ выбирается из более электроотрицательного металла Zn, Mg или Al, соединяемого с защищаемой конструкцией прямым болтовым соединением. Слой абсорбирующего материала,

конденсирующий через слой ПМ, играет роль электролита в созданной системе КЗ, а слой ПМ играет роль анода. Таким образом обеспечивается эффективная КЗ, в которой периодически приходится заменять слой ПМ, подвергающегося разъеданию. В. Притула

29209 П. **Метод предотвращения коррозии. Рейфснайдер** (Corrosion prevention method. Raifsnider Philip J.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2756210, 24.07.56

Стальное оборудование и трубы буровых скважин природного газа подвергаются воздействию среды, состоящей из неокисляющих газов и перемешиваемой смеси сжиженных углеводородов и водн. р-ров CO_2 и минер. солей (pH = 3,3—5,5). Коррозия может быть предотвращена путем периодич. или непрерывного введения в поток незначительных кол-в замедлителей коррозии (ЗК). Предлагается применение растворимых в органич. среде кислотных продуктов присоединения α,β-этиленполикарбоновых к-т (и их ангидридов), содержащих ≤ 10 атомов C в цепи, с негидроксилированными ненасыщ. полирадикалами жирных к-т, имеющими от 8 до 32 атомов C в цепи. Присоединение производится в какой-либо промежуточной точке цепи. При этом могут быть использованы глицериды соевого, льняного и сардинового масел. К этому ЗК, растворимому в органич. среде, добавляется водорастворимый ЗК, что увеличивает их совместное защитное действие. Ю. Аронсон

См. также: Электронооптические исследования процессов окисления в вакууме 28571. Оптич св-ва и окисление пленок Ti 27731. Строение окисных пленок на Fe 27891. Окисление TiN 27967. Анодное поведение Cu-Zn-сплавов в р-ре NaCN 28060. Электрохим. поведение Cu-Ag-сплавов 28061. Биокоррозия Fe 29235. См. также раздел *Лаки, краски* и **рефераты:** Пластмассы в самолетостроении 30748—30750. Методы цинкования 29482. Жароупорные кислото- и маслостойкие трубы 29571, 29572

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Редактор *М. И. Лапшин*

29210. **Изучение движения сточных вод методом меченых атомов. Юрьев К. В.**, Водоснабжение и сан. техника, 1957, № 8, 33—36

Краткий обзор зарубежных исследований. П. Кандзас

29211. **Применение меченых атомов при исследованиях в области водоснабжения. Страуб, Хаджи** (Radioactive tracers in sanitary engineering. Straub Conrad P., Hagee G. Richard), J. Amer. Water Works Assoc., 1957, 49, № 6, 743—749 (англ.)

Приведены примеры применения для определения скорости течения рек, условий работы полупромышленных установок и др. Использовались изотопы: Rb^{86}, Br^{82} и J^{131}. Библ. 14 назв. О. Мартынова

29212. **Радиохимические методы идентификации наиболее опасных изотопов. Кан, Голдин** (Radiochemical procedures for the identification of the more hazardous nuclides. Kahn Bernd, Goldin Abraham S.), J. Amer. Water Works Assoc., 1957, 49, № 6, 767—771 (англ.)

Приведены описания методов радиохим. определения наиболее опасных радиоизотопов: Ra^{226}, Sr^{90}, Cs^{137}, J^{131} и Co^{60}, основанные на выделении их из воды путем соосаждения с последующим измерением активности осадков. Библ. 14 назв. О. Мартынова

29213. **Простое приспособление для полярографического определения кислорода в сточных водах. Клима** (Jednoduché zařísení pro polarografické stanovení kysliku v odpadních vodách. Klíma D.), Voda, 1957, 36, № 6, 148—151 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Дан обзор электрохим. методов определения O_2. Описано простое приспособление для полярографич. определения O_2. Полярографич. метод дает более надежные результаты, чем метод Винклера. Д. Васкевич

29214. **О методах исследования загрязненных поверхностных вод. Михальский** (O metodach stosowanych w badaniu zanieczyszczonych wód powierzchniowych. Michalski Karol), Gaz, woda, techn. sanit., 1957, 31, № 6, 217—218 (польск.)

29215. **Определение калия в воде при помощи тетрафенилборнатрия. Гавирж** (Stanovení drasliku ve vodách tetrafenylbornatriem. Havíř J.), Voda, 1956, 35, № 12, 402—403 (чешск.)

Пробу воды после удаления Ca^{2+} и Mg^{2+} нагревают до 50—70°, подкисляют HCl (к-та) и прибавляют по каплям 2%-ный р-р тетрафенилборнатрия с избытком в 0,1—0,2%. Через 15 мин. отфильтровывают выпавший тетрафенилборкалий, промывают, сушат при 105—120° 30—60 мин. и взвешивают. Низкий коэф. пересчета (0,1091) позволяет определять малые кол-ва K^+. Метод дает результаты, близкие к результатам определения K^+ в виде $KClO_4$, при значительном сокращении времени анализа. Библ. 38 назв. С. Яворовская

29216. **Простой метод определения концентрации фторидов в воде в присутствии других ионов. Венкатесварлу, Нараянарао** (A convenient method for estimation of fluorine in waters containing excessive amounts of interfering ions. Venkateswarlu P., Narayanarao D.), Indian J. Med. Res., 1957, 45, № 2, 273—275 (англ.)

Пробу анализируемой воды кипятят с небольшим кол-вом MgO, которую вместе с адсорбированными фторидами отделяют центрифугированием или фильтрованием и дистиллируют по методу Уилларда, Уинтера (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1933, 5, 7). В дистилляте определяют конц-ию фторидов титрованием. А. Смирнов

29217. **О колориметрическом определении SiO_2 в воде. Юстатова** (O kolorymetrycznym oznaczaniu SiO_2 w wodzie. Justatowa Janina), Zesz. nauk. Politechn. łódzkiej, 1957, № 15, 93—101 (польск.; рез. русск., англ.)

На основании эксперим. данных приведены рекомендации приготовления постоянных цветных шкал из K_2CrO_4 и пикриновой к-ты для определения SiO_2 в конц-ии 1—20 *мг/л.* О. Ленчевский

29218. **Определение фосфатов и его практическое применение. Хейден** (Die Phosphatbestimmung und ihre praktische Anwendung. Heiden K. v. d.), Techn. Überwachung, 1957, 9, № 5, 120—121 (нем.)

Описан метод определения содержания фосфатов в котловой воде с применением спец. реактивов «Budenheim Neu» (молибдат аммония с добавкой реагентов, препятствующих вступлению в р-цию SiO_2) и «Budenheim-Austausch-Lösung» (препарат, содержащий соли Ca^{2+}). О надлежащей конц-ии фосфатов судят по времени появления и характеру образующегося осадка. М. Кристаль

29219. **Применение микрофотометрического метода для анализа вод, содержащих полиметафосфаты. Ван-Бенеден** (Applications d'un microdosage colorimétrique de phosphore aux eaux additionnées de polymétaphosphates. Van Beneden Georges), Bull. Centre belge étude et docum. eaux, 1957, № 35, 33—40 (франц.)

Метод фотометрич. определения P в форме фосфорномолибденового комплекса применен для определения в воде полиметафосфатов (в частности, в присутствии Fe) и для определения P в органич. примесях воды. Для построения калибровочной кривой в 6 пробирок, содержащих 1—6 *мл* стандартного р-ра фосфата (1,155 *г* $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ растворяют в воде, разбавляют сначала до 1 *л*, а затем еще в 10 раз для получения р-ра с конц-ией P 0,01 *мг/мл*), добавляют конц. H_2SO_4 до 2%-ной конц-ии, разбавляют до 10 *мл* и прибавляют последовательно 2 *мл* 5%-ного р-ра молибдата аммония, через 5 мин. 1 *мл* 20%-ного р-ра Na_2SO_3 и 1 *мл* 0,5%-ного р-ра гидрохинона, подкисленного H_2SO_4. Через 25 мин. фотометрируют при 650 *мμ*. При анализе р-ров метафосфатов и полиметафосфатов производят предварительный гидролиз в присутствии H_2SO_4 (30 мин., 2%-ная конц-ия H_2SO_4). При указанной конц-ии H_2SO_4 присутствие SiO_2 не мешает, также не мешает Fe^{2+} в конц-ии 10 *мг/л* при конц-ии полиметафосфатов 1 *мг/л*. Для определения Fe в присутствии полиметафосфатов применим дипиридиловый метод. Для определения P в органич. примесях воды последние предварительно разрушают кипячением с H_2SO_4. Т. Леви

29220. О расхождениях при определении кислорода различными методами. **Бабкин Р. Л.**, Электр. станции, 1957, № 6, 19—22

Рассматриваются причины расхождения результатов определения растворенного в воде O_2 индигокарминовым методом и методом тройного отбора проб. Указывается, что Mn(3+), обладающий в кислой среде высоким окислительным потенциалом, вызывает окисление NO_2^- и NH_3, приводя к заниженным результатам определения O_2. В случае амминирования воды применение йодометрич. методов недопустимо. При определении O_2 индигокарминовым методом во избежание получения завышенных результатов рекомендуется применять комплексообразующие агенты (для связывания ионов Cu и Fe). Р. Моторкина

29221. Рекомендуемые методы анализа промышленных сточных вод. Методы определения алюминия и цинка.— (Recommended methods for the analysis of trade effluents. Methods for the determination of aluminium and zinc.—), Analyst, 1957, **82**, № 975, 443—448 (англ.)

Определение Al. Пробу СВ (объем ⩽ 25 *мл*, содержание Al ⩽ 25 γ) после разрушения органич. в-в в кислой среде (РЖХим, 1956, 75864) отбирают в мерную колбу емк. 50 *мл*, добавляют 1 *мл* р-ра индикатора (0,5 *г* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ растворяют в 100 *мл* дистил. воды; 1 *мл* р-ра доводят до объема 1 *л*), 2,0 *мл* р-ра тиогликолевой к-ты (2 *мл* 90%-ной тиогликолевой к-ты доводят до 100 *мл*) и перегнанный р-р NH_3 до изменения цвета в фиолетовый. Прибавляют 2 *мл* 5 н. HCl, 3 *мл* р-ра крахмала, 5 *мл* р-ра ацетата аммония (в 1 *л* 224 *г* CH_3COONH_4 и 45 *г* CH_3COOH) и разбавляют до ~45 *мл*. Прибавляют 3 *мл* 0,2%-ного р-ра алюминона (синтез препарата описан), доводят до 50 *мл* и нагревают 4 мин. на кипящей водяной бане. Охлаждают до ~ 20° в течение 1 часа и помещают на 30 мин. в водяную баню (20° ± 0,5°). Определение возможно проводить визуально (серия стандартных р-ров с конц-ией Al 0—0,4 *мг/л*), фотометрически (зеленый фильтр) или спектрофотометрически (длина волны 5200 А). Определению не мешают: Fe^{3+} в конц-ии ⩽2 *мг/л*; Cu^{2+} (⩽0,2 *мг/л*); Mn^{2+} (⩽2 *мг/л*); P_2O_5 (> 20 *мг/л*).

Определение Zn в конц-ии > 5 *мг/л*. К пробе СВ (объем ⩽40 *мл*, содержание Zn 0,1—1,0 *мг*) после разрушения органич. в-ва в кислой среде добавляют в делительной воронке 10 *мл* р-ра ацетата аммония (386 *г* в 1 *л*) и экстрагируют 5 *мл* р-ра дитизона (I) (0,15 *г* I в 100 *мл* $CHCl_3$). Экстракт промывают сначала смесью 6 *мл* р-ра ацетата аммония, 3 *мл* HCl (1:1) и 10 *мл* дистил. воды, а затем 20 *мл* дистил. воды. СВ повторно экстрагируют р-ром I и также промывают экстракт. Объединяют экстракты, добавляют 10 *мл* HCl (1 : 10) и переносят кислый водн. слой в стакан емк. 60—100 *мл*. Повторно обрабатывают экстракты 10 *мл* HCl, приливают их в стакан и упаривают досуха. К остатку добавляют по 5 капель 60%-ной $HClO_4$ и 30%-ной H_2O_2 и упаривают досуха. Прибавляют 0,1 *мл* лед. CH_3COOH, ~ 0,01 *г* NH_4F, 2 *мл* 5%-ного р-ра KJ и 2 капли р-ра крахмала. При появлении синего окрашивания его уничтожают 0,002 н. $Na_2S_2O_3$. Добавляют 0,5 *мл* 1%-ного р-ра $K_3[Fe(CN)_6]$, перемешивают и титруют 0,002 н. $Na_2S_2O_3$, 1 *мл* которого эквивалентен 0,196 *мг* Zn. Р-ция специфична. Определение Zn в конц-ии ⩽5 *мл/л*. В пробе СВ (содержащей ⩽ 5 γ Zn) после кислотной обработки создают кислотность, равную 0,1 н., и экстрагируют в течение 2 мин. 5 *мл* р-ра I (растворяют 0,05 *г* I в 100 *мл* CCl_4; 10 *мл* р-ра обрабатывают дважды порциями по 50 *мл* 0,4 н. NH_3; смешанные аммиачные вытяжки подкисляют разб. HCl, экстрагируют I 100 *мл* CCl_4 и промывают экстракт дважды 10 *мл* H_2O). Если слой CCl_4 окрашен в красный цвет, добавляют еще р-р I порциями по 0,5 *мл* до появления зеленой окраски. Слой CCl_4 отделяют и операцию повторяют (отделение Cu^{2+}). К оставшемуся водн. р-ру добавляют 50% (по объему) ацетатного буферного р-ра (136 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и 58 *мл* лед. CH_3COOH, доводят до объема 500 *мл* и обрабатывают р-ром I), перемешивают и добавляют 1 *мл* 25%-ного р-ра $Na_2S_2O_3$. Прибавляют 4 *мл* р-ра I и экстрагируют 2 мин. Слой CCl_4 отделяют в другую делительную воронку, а водн. слой обрабатывают 1 *мл* CCl_4. Экстракцию р-ром I повторяют дважды. Объединяют экстракты и дважды обрабатывают (10 сек.) порциями по 10 *мл* 0,04%-ного р-ра $Na_2S \cdot 9H_2O$. Слой CCl_4 высушивают 1 *г* безводн. Na_2SO_4, фильтруют в мерную колбу емк. 25 *мл*, доводят до метки и спектрофотометрируют при длине волны 5320 А. Для построения калибровочной кривой применяют аналогично обработанные р-ры Zn^{2+}. М. Лапшин

29222. Рекомендуемые методы анализа промышленных сточных вод. Методы определения фенолов и сульфидов.— (Recommended methods for the analysis of trade effluents. Methods for the determination of phenols and sulphide.—), Analyst, 1957, 82, № 976, 518—521 (англ.)

Определение фенолов (I). К пробе СВ (100—200 *мл*) прибавляют 5 капель р-ра полисульфида аммония (для превращения CN^- в CNS^-), оставляют на 10 мин., прибавляют небольшой избыток $PbCO_3$ и фильтруют (промывая осадок) в перегонную колбу. Прибавляют 10 *мл* 10%-ного (по объему) р-ра NaOH, отгоняют ~ 20% содержимого и отбрасывают. Колбу охлаждают, прибавляют 10 *мл* 25%-ной (по объему) H_2SO_4 и отгоняют в кол-ве, равном объему СВ (добавляя, в случае надобности, воду). При конц-ии I 0,1—1 *мг/л* в делительную воронку отбирают 50 *мл* погона и прибавляют последовательно 2 *мл* 5%-ного р-ра $NaHCO_3$, 2 *мл* 0,1%-ного р-ра *п*-аминодиметиланилина (синтез реактива описан) и 2 *мл* 8%-ного р-ра $K_3[Fe(CN)_6]$. Через 15 мин. окрашенную в голубой цвет жидкость экстрагируют последовательно двумя порциями (по 20 *мл*) CCl_4. Экстракт сушат безводн. Na_2SO_4, фильтруют, промывают фильтр и разбавляют до объема 50,0 *мл*. Определение возможно визуальное (серия аналогично обработанных р-ров I с конц-ией 0,1—1,0 *мг/л*), фотометрич. (красный фильтр) или на спектрофотометре (длина волны 6000—6100 А). Метод бромирования. При конц-ии I 20—

200 *мг/л* к 200 *мл* погона прибавляют 20,0 *мл* р-ра бромид-бромата (13,92 *г* $KBrO_3$ и 75 *г* KBr в 1 *л*) и 10 *мл* 25%-ной (по объему) H_2SO_4. Быстро закрывают пробкой с поглотительным сосудом, содержащим 10 *мл* 10%-ного р-ра KJ. После 1 часа сливают жидкость из поглотительного сосуда в колбу, прибавляют еще 10 *мл* р-ра KJ и титруют 0,2 н. $Na_2S_2O_3$. Вблизи точки эквивалентности прибавляют 5 капель р-ра крахмала и 5 капель CCl_4. 1 *мл* бромид-броматного р-ра эквивалентен 0,0078 *г* I.

Определение сульфидов. К 500 *мл* СВ с конц-ией >5 *мг/л* H_2S прибавляют 25%-ный р-р ацетата Zn (из расчета 2 *мл* на 1 *л*), отфильтровывают выпавший осадок и фильтр с осадком переносят в перегонную колбу с 500 *мл* дистил. воды (если СВ не содержит других, кроме H_2S, восстановителей, в колбу берут 500 *мл* СВ). В 2 склянки помещают по 50 *мл* 2%-ного р-ра ацетата Zn и соединяют их последовательно с перегонной колбой. Затем через прибор пропускают ток CO_2, N_2 или другого газа, свободного от O_2. Одновременно через капельную воронку в колбу медленно прибавляют 50 *мл* HCl (1 : 1). Газ пропускают 1 час. Отъединив поглотительные склянки, в каждую прибавляют небольшой отмеренный избыток 0,1 н. J_2 (или 0,01 н. при конц-ии $H_2S < 5$ *мг/л*), 10 *мл* HCl (1 : 1) и через 10 мин. титруют 0,1 н. (или 0,01 н.) $Na_2S_2O_3$ (индикатор крахмал). 1 *мл* 0,1 н. J_2 эквивалентен 0,0017 *г* H_2S. Д. Васкевич

29223. **Определение содержания нефтепродуктов в производственных сточных водах люминесцентным методом. Дадашев Х. К., Агамирова С. И.** В сб.: Вопр. исслед. нефтей и нефтепродуктов, разработки процессов переработки нефти и обслед. заводск. установок. Вып. I. Баку, 1957, 97—98

Нефтепродукты экстрагируют бензолом и количественно определяют в экстракте сравнением интенсивности люминесценции с люминесценцией эталонных р-ров, приготовленных из ловушечной нефти (конц-ии в р-рителе 0,01—2,5 *мг/мл*). Источник света — ртутно-кварцевая лампа Баха. Светофильтр — черное стекло. Эталонные р-ры хранят в темноте в запаянных ампулах. В сравнении с весовым метод является ускоренным и дает хорошо воспроизводимые результаты. При определении ловушечной нефти в пределах конц-ий 100—300 *мг/л* средняя ошибка опыта составила 0,75%, максим. 2,3%. При весовом определении (соответственно) 15,3 и 21,5%. П. Кандзас

29224. **Определение БПК сточных вод текстильной промышленности. Эйкелекян** (The B.O.D. test in textile mill waste problems. **Heukelekian H.**), Text. Inds, 1957, 121, № 7, 74—77, 117, 119, 121—122 (англ.)

Подробное элементарное изложение значения БПК и методов его определения применительно к данным СВ. О. Славина

29225. **Анализ воды, содержащей личинки** ***Aedes sollicitans*. Диксон** (Analyses of water containing Aedes sollicitans in Kentucky. **Dixon Elbert B.**), J. Tennessee Acad. Sci., 1957, **32**, № 2, 147—151 (англ.)

Главным фактором, обусловливающим место обитания солончакового москита *Aedes sollicitans* (I), считается наличие Cl^- в высоких конц-иях. Автором личинки *A. sollicitans* были обнаружены в 6 образцах воды с конц-ией Cl^- 5—16 *мг/л*. Во всех образцах найдены в значительных конц-иях сульфаты и наблюдалось загрязнение воды нефтью или СВ угольных шахт. Е. Дианова

29226. **Обследование рек для контроля спуска радиоактивных сточных вод. Цивоглу, Харуорд, Инграм** (Stream surveys for radioactive waste control. **Tsivoglou Ernest C., Harward Ernest D., Ingram W. Marcus**), J. Amer. Water Works Assoc., 1957, **49**, № 6, 750—766 (англ.)

Указывается на необходимость усиления контроля за сбросом радиоактивных СВ. Приведена методика организации и планирования соответствующего обследования водоемов. Отмечается необходимость правильного учета естественного радиоактивного фона. Библ. 22 назв. О. Мартынова

29227. **Загрязнение Боденского озера. Гамс** (Die Verschmutzung des Bodensees. **Gams Helmut**), Aus Heimat, 1956, **64**, № 7-8, 134—138 (нем.)

Приведены данные о качеств. и колич. измерении состава планктона Боденского озера с 1896 по 1955 г., объясняемом увеличением плотности населения, изменением прибрежной флоры, увеличением сброса промышленных СВ, содержащих ядовитые примеси. Процент насыщения воды кислородом понизился в отдельных случаях с 90 до 20%. Конц-ия H_2S и NH_3 увеличилась. В целях улучшения водоснабжения необходима механич., хим. и биохим. очистка СВ. А. Гарибянц

29228. **Исследования кислородного режима открытых водоемов в Англии.**— (British experiments on oxygen balance in surface waters.—), Municip. Utilities Mag., 1957, May, 36, 38, 40, 42, 58—63 (англ.)

Обзор эксперим. работ по изучению коэф. обмена или скорости поглощения O_2 в зависимости от наличия: синтетич. детергентов; пеногасителей, используемых в аэротенках; цетилового спирта, добавляемого с целью уменьшения испарения воды; запруд и плотин в водотоках. М. Губарь

29229. **Законодательство в Швейцарии по защите вод от загрязнения. Мате-Доре** (Legislation suisse sur la protection des eaux contre la pollution. **Mathey-Doret A.**), Schweiz. Z. Hydrol., 1957, **19**, № 1, 10—17 (франц.)

29230. **Современные теоретические представления об оздоровлении рек. Бартель** (Aspects théoriques modernes de l'assainissement d'un cours d'eau. **Barthel J.**), Arch. Inst. Gr.-Ducal Luxembourg. Sec. sci. natur., phys. et math., 1955, 22, 111—121 (франц.)

Пример расчета допустимой нагрузки СВ на водоток в зависимости от БПК и дефицита O_2. Дано сопоставление расчетных данных с фактическими. М. Губарь

29231. **Хлорирование сточных вод и интересы рыбного хозяйства. Андерс** (Abwasserchlorung unter Berücksichtigung fischereilicher Belange. **Anders Heinz**), Dtsch. Fisch. Ztg, 1957, 4, № 7, 217-218 (нем.)

При рациональном проведении процесс хлорирования СВ не наносит вреда рыбному хозяйству. При наличии в СВ или в воде водотока фенолов образуются хлорфенолы, которые в малых конц-иях, не оказывая вредного влияния на жизнедеятельность рыб, делают их несъедобными. А. Смирнов

29232. **Токсичность продуктов, содержащихся в сточных водах нефтеперерабатывающих заводов, в отношении** ***Gambusia affinis*. Уоллен, Грир, Ласатер** (Toxicity to *Gambusia affinis* of certain pure chemicals in turbid waters. **Wallen I. E., Greer W. C., Lasater R.**), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 6, 695—711 (англ.)

В лабор. условиях определена токсичность 86 хим. соединений. Опыты проводились при различной мутности воды (25—3000 *мг/л*) и различных значениях pH и т-рах. Установлены средние допустимые конц-ии для времени 24—144 час. Библ. 46 назв. Н. Ваксберг

29233. **Будущие источники пресной воды. Брадфорд** (Future sources of fresh water. **Bradford Robert D., Jr**), Cornell Engr, 1957, **22**, № 8, 30—33 (англ.)

Из общего кол-ва пресной воды, выпадающей в виде осадков, 70% испаряется с поверхности почвы и растений, 12% фильтруется в почву, 18% составляет поверхностный сток. К 1980 г. водопотребление в США увеличится на 145% против современного. Указаны пути обеспечения растущего спроса на пресную воду: уменьшение испарения с почвы применением агротехнич. методов; регулирование стока рек путем гидротехнич. строительства; извлечение пресной воды из атмосферы методом искусств. дождевания (с осадками выпадает только $\sim 1/_{100}$ атмосферной влаги); рекламация СВ; обессоливание морской и солоноватой воды. Л. Ленчевский

29234. **Фторидирование воды — важнейшее достижение водоснабжения округа Виннипег (Канада).** — (Fluoridation is major accomplishment of greater Winnipeg Water District.—), Municip. Utilities Mag., 1957, May, 27—30 (англ.)

Краткий обзор состояния водоснабжения. А. Смирнов

29235. **Влияние железобактерий на работу водопроводной сети.** Лып (Rola bakterii żelazistych w urządzeniach wodociągowych. Łyp Bohdan), Gaz, woda, techn. sanit., 1956, **30**, № 4, 143—145 (польск.)

Железобактерии (ЖБ) развиваются лучше всего в воде, содержащей органич. примеси. Нитевидные бактерии *Leptothrix* способствуют переходу содержащегося в воде бикарбоната Fe^{2+} в $Fe(OH)_3$, отлагающийся на внутренней поверхности трубопроводов и суживающий их просвет. Содержание Fe_2O_3 в осадках достигает 51%. Ток воды отрывает от стенок труб $Fe(OH)_3$ и значительные кол-ва ЖБ, повышая мутность воды. ЖБ обусловливают коррозию трубопроводов. К способам борьбы с ЖБ относится хлорирование воды. Осадок $Fe(OH)_3$ удаляют механич. путем. Наиболее рациональная мера борьбы с развитием ЖБ — предварительное удаление из воды Fe и Mn. С. Яворовская

29236. **Практические указания по определению необходимой дозы коагулятора на центральных водопроводных станциях.** Кристя-Барон, Гедерим (Contribuţii practice la aplicarea dozei de coagulant în instalaţiile centrale de apă. Cristea Baron Z., Ghederim V.), Hidrotehnica, 1957, **2**, № 3, 126—128, 97—98 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Предлагается эмпирич. ф-ла для определения необходимой дозы $Al_2(SO_4)_3 : D = (t^{0,8} + 30) : 6$, где D — доза коагулятора, t — мутность воды (в °). Для определения t предложен прибор, состоящий из латунной трубки, зачерненной внутри (длина 1,20 *м*, диам. 40 *мм*) и имеющей стеклянное дно. Латунная трубка сообщается с градуированной стеклянной трубкой. Для определения мутности трубку заполняют водой и с помощью крана сливают ее до того момента, пока не будет четко виден положенный под трубку рисунок (при просматривании сверху). Высоту столба воды отсчитывают по уровню в стеклянной трубке. Предварительно прибор калибруют по суспензии SiO_2 различных кон-ций. Длительные испытания показали хорошее соответствие между рассчитанной по ф-ле и эмпирически найденной дозой коагулятора (за исключением случаев, когда т-ра воды $< 8°$ и мутность $> 3000°$). Я. Матлис

29237. **Опыт применения хлорного железа при очистке воды.** Васильев А., Жил. коммун. х-во, 1957, № 7, 25—27

На основании многолетнего опыта даны рекомендации по технике безопасности при работе с $FeCl_3$ (изоляция помещения, в котором производятся работы с $FeCl_3$, установка вентилятора и др.). Необходима высокая точность дозирования $FeCl_3$. В качестве дозатора использовался бачок, выполненный из эбонита и имеющий два крана, с кольцевыми заточками, в которые вкладываются сменные калиброванные шайбы. Качество обработанной воды отвечало требованиям ГОСТ 2874-54. А. Смирнов

29238. **Флокуляторы коромыслового типа.** Вильямс (Flocculators of the walking-beam type. Williams Don B.), Water and Sewage Works, 1957, **104**, № 7, 279—286 (англ.)

29239. **Способ устранения цветности воды.** Норделл (Removing color from industrial process water. Nordell Eskel), Power, 1957, **101**, № 3, 102—105 (англ.)

См. также РЖХим, 1957, 1797.

29240. **Установка для фильтрования поверхностных вод производительностью 1 *л/сек*.** Пштросс (Upravování povrchové vody pomalou filtrací — úpravna vody na 1 *l/sec*. Pštross Č.), Voda, 1956, **35**, № 6, 167—170 (чешск.)

Описана установка, состоящая из 3 медленных фильтров общей площадью 54 *м²*. Фильтрующим материалом служит песок и гравий с зернами размером 0,25—1 *мм* в верхнем слое, 1—3 *мм* в среднем и 15—30 *мм* в нижнем. Максим. высота слоя воды на фильтре 30 *мм*. Скорость фильтрования $\leqslant 0,1$ *м/час* при конц-ии грубодисперсных примесей 20—50 *мг/л* и $\leqslant 0,2$ *м/час* при конц-ии их < 20 *мг/л*. Фильтрованная вода подвергается хлорированию, процесс которого автоматизирован. Очищ. вода по своим показателям близка к нормам для питьевой воды. Я. Яворовская

29241. **Определение оптимальной площади фильтров. (В порядке обсуждения).** Минц Д. М., Зельдович Р. Н., Водоснабжение и сан. техника, 1957, № 8, 6—9

С увеличением размеров отдельных фильтров (Ф) на станции осветления воды сокращаются число их и общая строительная стоимость, но увеличивается потребная мощность промывного насоса. Предлагается методика техно-экономич. расчета для определения наивыгоднейшего кол-ва и площади Ф (включая Ф АКХ и контактные осветлители). О. Ленчевский

29242. **О строительной стоимости фильтров АКХ.** Минц Д. М., Водоснабжение и сан. техника, 1957, № 5, 26—31

Показано, что экономия средств на строительстве фильтровальных станций, получаемая при применении фильтров АКХ (взамен обычных скорых фильтров), возрастает с увеличением производительности станций. Для станции производительностью 12000 *м³/сутки* стоимость здания, осветлителей и фильтров составляет в варианте с фильтрами АКХ 537,5 тыс. рублей, в варианте со скорыми фильтрами 533,3 тыс. рублей. Для станции производительностью 18 000 *м³/сутки* соответственно 693,8 и 703 тыс. рублей. В. Клячко

29243. **Постоянство концентрации фторидов в водопроводной сети г. Ньюберга (США).** Тейлор (Uniformity of fluoride ion concentration in Newburgh, N. Y., distribution system. Taylor Floyd B.), J. Amer. Water Works Assoc., 1957, **49**, № 5, 512—516 (англ.)

Статистический анализ результатов 1388 определений конц-ии F^- показал, что она может поддерживаться в точно установленных границах при наличии соответствующего оборудования и квалифицированного персонала. А. Смирнов

29244. **Ядерная энергия для обессоливания засоленных вод.** Лестер (Nuclear heat for the desalting of brackish or salt water. Leicester J.), Brit. Chem. Engng, 1957, **2**, № 7, 364—367 (англ.)

Рассматривается экономич. и технич. целесообразность использования тепла ядерного энергетич. реактора для обессоливания воды в испарительной установке большой производительности. Сооружение мно-

ступенчатой испарительной установки производительностью ~ 150 тыс. *м³/сутки* может оказаться выгодным. О. Мартынова

29245. **Применение слабоосновных анионитов для стабилизации воды. Мак-Гарви, Кунин** (Weak-base anion exchange resins for domestic water conditioning. Mc-Garvey F. X., Kunin R.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 11, 1907—1910 (англ.)

Изучалась возможность применения слабоосновных анионитов для устранения агрессивных свойств воды (обусловленных наличием CO_2). Работа проводилась с анионитами IR-45 и XE-114 (последний обладает более сильными основными свойствами по сравнению с типичными слабоосновными анионитами). В лабор. опытах в качестве исходной воды применялись р-ры, содержащие свободную CO_2 (10—50 *мг/л*) и $CaCl_2$ (0—500 *мг/л*). Регенерация проводилась 5%-ными р-рами NH_3 или Na_2CO_3 при скорости фильтрования ~ 9,6 *м/час* и при 25%-ном избытке регенерирующего в-ва. При фильтровании воды через слой анионита свободная CO_2 удаляется полностью, pH возрастает до 8—12 (бо́льшие значения относятся к воде с высоким солесодержанием). За счет обмена ионов Cl^- щелочность возрастает ~ на 5%, жесткость остается неизменной. Обменная емкость (ОЕ) анионита по CO_2 увеличивается при увеличении высоты слоя анионита, при уменьшении скорости фильтрования и при увеличении солесодержания исходной воды. При регенерации NH_3 ОЕ бо́льшие, чем при регенерации Na_2CO_3. ОЕ анионита XE-114 примерно в 3—4 раза больше, чем у анионита IR-45 (последняя составляет 320—450 *г-экв/м³*). Промышленные испытания, проводившиеся в течение нескольких месяцев на исходной воде с Hp ~ 5,2—5,6 и общей жесткостью 0,5 *мг-экв/л*, дали положительные результаты. Н. Субботина

29246. **Иониты и подготовка питьевой воды. Кола** (Les échangeurs d'ions et la préparation des eaux potables. Colas M. René), Technicien sanit. France, 1957, 33, juill.— août, 5—12 (франц.)

Популярное изложение сущности ионитного и электроионитного методов опреснения. О. Ленчевский

29247. **Практическое применение электроионитного опреснения воды. Волкман** (The practical application of electrodialysis to the desalting of brackish water. Volckman O. B.), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 3, 146—148 (англ.)

В районах золотых приисков Южно-Африканского Союза наблюдается недостаток питьевой воды при одновременном большом избытке шахтных СВ с солесодержанием > 4000 *мг/л*. Полупромышленные опыты электроионитного опреснения воды с применением мембран марки S. A. G. S. I. R. показали, что метод является доступным как по технич., так и по экономич. показателям. Проводятся работы в направлении уменьшения стоимости мембран и удлинения срока их службы. О. Мартынова

29248. **Основная характеристика атмосферной деаэрационной колонки ДС-200. Грищук И. К.**, Электр. станции, 1957, № 6, 9—14

В производственных условиях установлена зависимость между конц-ией O_2 в деаэрированной воде x, гидравлич. нагрузкой колонки G и т-рой исходной воды t_1 для наиболее распространенной деаэрационной колонки ДС-200 с номинальной производительностью 200 *т/час*. Миним. продолжительность предварительного пребывания воды в баке-аккумуляторе составляла 12 мин. При $t_1 = \text{const}$ кривая $x = f(G)$ имеет максимум, величина которого возрастает с уменьшением t_1; положение максимума смещается при этом в сторону меньших значений G. Кривая $x = f(t_1)$ (при постоянной G) также имеет максимум, возрастающий по величине при уменьшении G и смещающийся при этом в сторону более низких т-р. При постоянных значениях t_1 и конц-ии O_2 в исходной воде коэф. массопередачи деаэрационной колонки D пропорционален G^n, где $n < 1$. Поэтому с ростом G увеличивается x. Визуальные наблюдения показали, что вследствие массового выделения пузырьков и эжектирующего действия падающих струй уже во втором каскаде струи становятся мутными. При $G < 75$ *т/час* и $t \approx 40°$ струи падают вертикально, но при $G = 80$ *т/час* наблюдается отклонение части струй, сопровождающееся срывом очень мелких капель с увеличением поверхности фазового контакта и уменьшением x. При $G = 150$ *т/час* наступает полное разрушение струи на мелкие капли и наблюдается частичная рециркуляция воды, уносимой паром; это также приводит к дальнейшему увеличению поверхности фазового контакта и снижению x, которая составляет при этом 0,009 *мг/л*. Даже при очень низких t_1 и $G = 100$ *т/час* $x < 0{,}01$ *мг/л*, но x увеличивается в 9 раз при уменьшении G до 40 *т/час*. Исследование показывает, что колонка ДС-200 при деаэрировании химически очищ. или обессоленной воды может обеспечить x не свыше установленной нормы (0,03 *мг/л*) только при определенных ограничениях по G и t_1. А. Ровинский

29249. **Коллоидные и взвешенные частицы во внутрикотловом физико-химическом процессе. Дуров С. А., Чен Н. Г.**, Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 7, 1096—1099

При помощи радиоактивных изотопов C^{14}, Ca^{45}, вводимых в виде $Na_2C^{14}O_3$ и $Ca^{45}Cl_2$, изучалось влияние колл. и взвешенных частиц на унос солей. Установлено, что содержание твердых частиц (определенной степени дисперсности) в пене значительно превышает конц-ию их в жидкости. При достаточной высоте парового объема взвешенные частицы значительно уменьшают унос солей, при низком паровом пространстве — резко его увеличивают (пенистый переброс). Смесь $Mg_2(OH)_2CO_3$ и золя $Fe(OH)_3$ вызывает более сильное пенообразование и сильнее уменьшает унос солей, чем каждый из ее компонентов. С. Крашенинников

29250. **Водный режим ядерного реактора, охлаждаемого водой под давлением. Обзор данных двухлетней эксплуатации. Велинский, Коэн, Симон** (Chemistry of a pressurized water nuclear power plant: a review of two years operating experience. Welinsky Irving H., Cohen Paul, Seamon James M.), Proc. Amer. Power Conf., 1956, 18, Chicago, Ill., [1956], 559—570 (англ.)

Приведена характеристика водн. режима первичного контура ядерного реактора (давление охлаждающей воды 143 *ат*, т-ра 232°), бывшего в эксплуатации > 2 лет. Система очистки оборотной воды (на линии шунта) включает: а) стружечный фильтр из нержавеющей стали (размер пор ~ 10 μ) для удаления продуктов коррозии; б) фильтр совместного H-OH-ионирования (сильнокислотный катионит и сильноосновный анионит); в) фильтр для задержания выносимых частиц ионитов. Конструкции, соприкасающиеся с водой первичного контура, выполнены на 80% из нержавеющей стали 347, на 10% из спец. нержавеющей стали, на 10% из сплавов цветных металлов. Скорость коррозии стали 347 (составляющая при 260° в чистой воде ~ 10 *мг/дм²* в месяц) заметно усиливается под влиянием излучения. Основные продукты коррозии Fe, Cr и Ni. В течение первого года эксплуатации для борьбы с коррозией в воду периодически добавлялся H_2 (100 *см³/кг*). В этих условиях (при сравнительно высоких значениях pH) поверхность тепловыделяющих элементов оставалась относительно чистой. Качество воды первичного контура при пуске установки и при нормальной работе характеризуется следующими показателями (соответствен-

ию): pH 8,5—9,3; 7,5—8,5; электропроводность 3,7; 0,3—1,5 μ *мо/мл*; грубодисперсные примеси 0,5—1,8; 0,05—0,25 *мг/л*; O_2 по Винклеру не определяется. При снижении добавки H_2 до 4—5 *см³/кг* конц-ия O_2 возрастала до 0,05 *мг/кг*, и в воде начала появляться HNO_3 (при избытке H_2 образовывался NH_3). Из радиоизотопов в воде обнаружены: N^{16}, N^{17}, F^{18}, Na^{24}, K^{38}, Ar^{41}, Mn^{56}, Fe^{59}, Co^{60}, Cu^{64}, Ta^{182}, W^{187}. Долгоживущая радиоактивность стенок медленно повышается; активность в зоне контура через 2 года примерно на 50% обусловливается долгоживущими изотопами. Для предотвращения забивки стального фильтра (в момент пуска установки) pH воды доводился до 10 (добавкой LiOH). Эффект удаления на стальном фильтре долгоживущих изотопов 60—80%, эффект снижения общей радиоактивности 15—40%. Эффект удаления ионитным фильтром короткоживущих изотопов ~99%, долгоживущих 95%. О. Мартынова

29251. **Подготовка воды для первичных контуров водоохлаждаемых реакторов. Ротон, Симон, Били** (Water technology for primary systems in water-cooled power reactors. Wroughton D. M., Seamon J. M., Beeghly H. F.), Chem. Engng Progr. Sympos. Series, 1956, 52, № 19, 87—97 (англ.)

См. также пред. реф. О. Мартынова

29252. **Опыт совместного натрий-аммоний-катионирования. Молчадский М. Т.**, Теплоэнергетика, 1957, № 8, 88—89

Установка состоит из 2 фильтров (диам. 1,5 *м*, высота слоя сульфоугля 1,7 *м*) и солерастворителя. Регенерация производилась сначала NaCl, а затем $(NH_4)_2SO_4$ после промежуточной промывки до получения мягкого фильтрата. Обменная емкость сульфоугля 300 *г-экв/м³*. Расход NaCl 55 *кг/м³* сульфоугля, $(NH_4)_2SO_4$ 120 *г/г-экв*. Щелочность фильтрата изменяется за время фильтроцикла. Буферное действие промежуточных емкостей и щелочности котловой воды сглаживают эту неравномерность. После 6 месяцев работы состояние оборудования (в том числе изготовленного из медных сплавов) станции (турбина с противодавлением) и технологич. цехов з-да было то же, что и в предыдущие годы (при работе на Na-катионированной воде). Размер продувки котлов снизился с 10 до 3%. А. Мамет

29253. **Обессоливание воды по упрощенной схеме. Ткаченко В. К.**, Теплоэнергетика, 1957, № 9, 51—54, 2 (рез. англ.)

На ТЭЦ с котлами 100 *ата* и 510° H-Na-катионирование добавочной воды (40 *м³/час*) заменено упрощенным ионитным обессоливанием ее по схеме: коагуляция — осветление — H-катионирование — декарбонизация — OH-анионирование (ЭДЭ—10П) — Na-катионирование. Работа проводилась на водопроводной и Москворецкой воде. Наличие в последней Na+ в повышенной конц-ии (28,1 вместо 5,1 *мг/л*) сокращает рабочий цикл H-катионитных фильтров и ухудшает обескремнивание. Обессоливание сократило продувку котлов с 5—7 до 1% и снизило кремнесодержание пара до 0,01—0,02 *мг/кг* SiO_3^{2-}. Прекратился занос лопаточного аппарата турбин. Расходы (включая стоимость ЭДЭ-10П) окупились за 6 месяцев. Обессоленная вода имеет следующие средние показатели: сухой остаток 5,2 *мг/л*, жесткость 3,2 *μг-экв/л*, щелочность 42,0 *μг-экв/л*, Cl 0,7 *мг/л*, pH 7,9, SiO_3^{2-} 0,52 *мг/л*. Обменная емкость сульфоугля 400 *г-экв/м³* на водопроводной и 248 *г-экв/м³* на Москворецкой воде; уд. расход H_2SO_4 (соответственно) 75,5 и 116 *г/г-экв*. Кремнеемкость анионита 15—30 *г-экв/м³* (в зависимости от исходной конц-ии SiO_3^{2-}). Окисляемость после анионитного фильтра снижается на 15—85%. Na-катионит хорошо регулирует pH обессоленной воды. А. Мамет

29254. **Очистка котловой воды. Рисен** (How Gulf purifies its boiler water. Resen Larry), Oil and Gas. J., 1957, 55, № 6, 106—110 (англ.)

Описана сооруженная на нефтеперерабатывающем з-де в Порт-Артуре (Техас) установка для последовательного H-OH-ионирования воды производительностью ~ 410 *м³/час*, снабженная системой автоматич. регенерации ионитных фильтров. Обессоленная вода содержит (в *мг/л*): SiO_2 ~ 0,01, Na+ ~ 1—2, прочие ионы 0—1. Контроль работы H-фильтров ведется по электропроводности фильтрата, а OH-фильтров также по pH-метру и по конц-ии SiO_2. А. Мамет

29255. **Загрязнение атмосферных осадков. Берки** (The rain fell. Burkey Olivia P.), Refrig. Serv. and Contract., 1957, 25, № 6, 19—22 (англ.)

Обзор. Рассмотрено применительно к использованию воды для целей охлаждения. Ю. Петровский

29256. **Обзор литературы за 1956 г. по вопросам очистки сточных вод, обработки отходов и загрязнения водоемов и водотоков.**— (A review of the literature of 1956 on sewage, waste treatment, and water pollution.—), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 5, 497—523; № 6, 613—653; № 7, 727—756 (англ.)

29257. **Рекламация бытовых сточных вод. Мак-Гои** (The why and how of sewage effluent reclamation. McGauhey P. H.), Water and Sewage Works, 1957, 104, № 6, 265—270 (англ.)

Освещены задачи и методы рекламации (РЖХим, 1958, 1745). Приведены примеры практич. применения. М. Лапшин

29258. **Вспомогательная станция химической очистки сточных вод в Лос-Анжелесе, Калифорния. Бец** (The Valley Settling Basin facilities, Los Angeles, California. Betz Jack M.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 6, 667—671 (англ.)

Назначение станции — разгрузка основных очистных сооружений в часы пик. Очистка СВ производится коагуляцией с последующим хлорированием. Проектная мощность 3000 *м³/час* (работа ведется с перегрузкой 50%). Лучшие результаты получены при коагуляции смесью $Al_2(SO_4)_3$ и Separan № 2610 (синтетич. полимер акриловой к-ты) в дозах 350 и 2 *мг/л*. Смесь СВ и коагулянта подается в 2 параллельных резервуара (размер 92 × 5,4 × 3,0 *м*; емк. 1500 *м³*; время пребывания СВ 1 час), 1-я треть которых служит камерой флокуляции, 2-я — отстойником (на выходе из нее в СВ вводится Cl_2 18 *мг/л*), 3-я — резервуаром для контакта СВ с Cl_2. Дозирование р-ра коагулянта автоматизировано так же, как подача СВ на станцию. Характеристика поступающих на станцию и очищ. СВ (соответственно в *мг/л*): БПК 435 и 155; грубодисперсные примеси 516 и 49. В. Разнощик

29259. **Поведение железа и фосфатов при очистке бытовых сточных вод. Стоунс** (The fate of iron and of phosphates during the treatment of sewage. Stones T.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1956, № 4, 404 Discuss., 404—407 (англ.)

Наблюдения над действующими биофильтрами (Б) показали, что содержащееся в СВ железо полностью проходит через Б, конц-ия фосфатов снижается на 14%. В СВ, прошедших через Б, 80% железа и 31,5% фосфатов входят в состав взвеси, выносимой с Б. Аналогичные наблюдения над аэротенками показали, что в них конц-ия железа снижается на ~80%, фосфатов — на 65—70%. Н. Ваксберг

29260. **Прекращение работы системы вторичной очистки в зимний период. Печонка** (Suspension of secondary treatment during winter months. Pieczonka Thaddeus J.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, 28, № 9, 1178—1181 (англ.)

В зависимости от состояния водоема, принимающего городские СВ, на небольших станциях считается целесообразным прекращение работы сооружений вторич-

ной очистки, в частности биофильтров, на зимний период в связи с сильным заилением их в это время. Рекомендуется вводить биофильтры в работу в мае месяце и эксплуатировать их до ноября. В октябре необходимо начать снижение нагрузки на биофильтры с тем, чтобы разгрузить их к периоду пуска. Межпусковой период целесообразно использовать для осмотра и ремонта сооружений. С. Конобеев

29261. **Обработка загрязненных керамических фильтросов.** Дейвисс (Big saving effected by reconditioning diffuser tiles. Daviss M. R. Vincent), Municip. J., 1957, 65, № 3361, 1550—1551 (англ.)

На станции очистки СВ в Бирмингаме построен и эксплуатируется с 1951 г. цех по обработке фильтросных пластинок и колпаков, забивающихся в процессе их эксплуатации. Обработка производится сначала конц. HNO_3 (удаление соединений железа и органич. загрязнений), в которой фильтросы остаются в течение 4 суток, затем следует промывка водой и 2,5%-ным р-ром Na_2SiO_3 (удаление жиров). Р-р Na_2SiO_3 доводят сначала до кипения, а затем оставляют в нем фильтросы при 80° в течение 1 суток. Обработка завершается продувкой фильтросов воздухом до тех пор, пока давление в воздушной линии не упадет до $\sim$ 1,5 *ати*. Со 100 пластинок (200 $\times$ 150 *мм*) отдувается $\sim$ 7,5 *л* загрязнений. В целом обработка требует $\sim$ 5 суток. Сообщается о достигнутом высоком экономич. эффекте. С. Конобеев

29262. **Применение уравнения Королькова для расчета аэротенков.** Ху Цзя-цзюнь (Hu Chiatsun), Тун-Цзи дасюэ сюэбао, Научн. ж. Политехн. ин-та Тун-Цзи, 1957, № 2, 111—116 (кит.; рез. англ.)

29263. **Доочистка активным илом сточных вод, прошедших биофильтры.** Восло, Финсен (The application of the activated sludge process to the further purification of biological filter effluent. Vosloo P. B. B., Finsen P. O.), Water and Waste Treatm. J., 1957, 6, № 8, 348—352 (англ.)

Приведены результаты лабор. опытов по окислению аммонийного N в СВ, очищ. на биофильтрах. Процесс осуществляется аэрированием СВ с осадком вторичных отстойников. При конц-ии последнего 1% (по весу) и добавке $CaCO_3$ (для поддержания pH $>$ 6) за 1 час в нитраты окислялось 7—18 *мг/л* аммонийного N. Одновременно число бактерий снижалось в 10—50 раз. В. Разнощик

29264. **Обработка промышленных сточных вод.** Петтет (The treatment of trade effluents: Pettet A. E. J.), Brit. Waterworks Assoc. J., 1957, 39, № 310, 379—385. Discuss. 385—390 (англ.)

Обзор. Библ. 30 назв. М. Л.

29265. **Современное состояние химической очистки промышленных сточных вод.** Рыбникова А. И. В сб.: Очистка пром. сточн. вод. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 140—152

Обзор. П. К.

29266. **Современное состояние биохимической очистки промышленных сточных вод.** Калабина М. М. В сб.: Очистка пром. сточн. вод. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 5—23

Обзор. П. К.

29267. **Практика очистки производственных сточных вод на городских очистных сооружениях.**— (Current practices in municipal treatment of industrial wastes.—), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 6, 672—680 (англ.)

Результаты анкеты, проведенной в США, показывают: 61% станций испытывают затруднения в эксплуатации; 17% станций не справились с очисткой производственных СВ. В. Разнощик

29268. **Биохимическое окисление щелочных сточных вод.**— (Biological oxidation of alkaline wastes.—), J. Sanit. Engng Div. Proc. Amer. Soc. Civil Engrs, 1957, 83, № 3, 1269—1—1269—6 (англ.)

На примере обработки СВ бумажной и текстильной пром-сти, а также естественных и искусств. смесей бытовых СВ показана принципиальная возможность их биохим. очистки при pH 9—11. Снижение БПК достигало 90%; сохранялась высокая активность ила. Очистка без предварительной нейтр-ции, в зависимости от местных условий, может быть достаточной для спуска СВ в водоем и дать значительную экономию.

29269. **Конгресс 1957 г. в Филадельфии (США) по радиоактивным сточным водам ядерных установок.** Телецке (The 1957 Nuclear Gongress radioactive wastes. Teletzke G. H.), Industr. Wastes, 1957, 2, № 3, 62—64 (англ.)

Краткая информация. О. М.

29270. **Достижения в обработке радиоактивных сточных вод.** Страуб (Recent developments in the treatment of atomic wastes. Straub Conrad P.), J. Sanit. Engng Div. Proc. Amer. Soc. Civil Engrs, 1957, 83, № 3, 1275-1-1275-13 (англ.)

СВ можно разделить на: а) СВ с низкой активностью ($\sim 10^{-4} - 10^{-3}$ *мкюри/мл*), требующие разбавления в 100—1000 раз для достижения безопасного уровня; б) СВ со средней активностью и в) СВ с высокой активностью ($\geqslant$100 *кюри/л*). Воды последней категории образуются при обработке частично использованного ядерного топлива для выделения активного материала. СВ с низкой активностью могут быть выпущены в водотоки и водоемы либо непосредственно, либо после некоторой выдержки в спец. прудах. В Англии для определения возможности сброса СВ в р. Темзу пользуются ф-лой: $A_{Ra}\,2500 + A_\alpha\,420 + A_{Ca+Sr}\,50 + A_\beta \leqslant$ $\leqslant 20$ *кюри* в месяц, где A (с индексом) — активность соответствующего элемента или характер активности, *кюри*. Для определения возможности сброса СВ в Ирландское море используются ф-лы: $A_\alpha / 200 + A_{Ru} / 5000 +$ $+ A_\beta / 20\,000 \leqslant$ *кюри* в месяц и $A_{Sr} / 2500 + A_\alpha / 300 \leqslant$ $\leqslant 1$ *кюри* в месяц. Обезвреживание СВ со средней активностью осуществляется различными способами, в том числе захоронением в заброшенных шахтах и в океане. Частично отработанное топливо, подлежащее обработке, обычно предварительно выдерживают (для распада короткоживущих изотопов) 90—120 суток. Кол-во и состав образующихся СВ зависит от типа реактора и характера топлива. Приведена следующая типичная характеристика высокоактивных СВ: β-активность $1{,}6 \cdot 10^6 -$ $- 2{,}2 \cdot 10^{10}$ распадов / *мл* в 1 мин.; α-активность $6 \cdot 10^3 -$ $- 6 \cdot 10^5$ распадов / *мл* в 1 мин.; радиоактивность 26,5—106 *кюри* / *л* (после нейтр-ции); длительность жизни $\sim$ 600 лет; генерация тепла 0,07—0,3 *ккал/л* в 1 час; энергетич. эквивалент 1 *г* U^{235} 24000 *квт-ч* (при к. п. д. 100%); продукты деления: 1 *г* U^{235} образует 1 *г* продуктов деления; расход СВ 19,4—194 *л/г* U^{235}; ионный состав СВ (в *молях/л*): Al^{3+} 0,5—2,5; NO_3^- 2,0—8,0; H^+ 0,5—3,0; Na^+ 0,1—0,2; F^- 2,0—3,0; Zr 0,3—0,6: SO_4^{2-} 0,3—0,6; уд. в. 1,1—1,4. В настоящее время все высокоактивные СВ захороняются в спец. емкостях при непрерывном контроле возможных утечек. При выделении наиболее опасных и долгоживущих изотопов (в первую очередь Sr^{90} и Cs^{137}, затем Zr, Nb, J, Ru и Ce) выдержка может быть сокращена до $\sim$ 20 лет и менее строго контролируется. Освещаются результаты опытов по значительному сокращению объема конц. СВ следующими путями: а) перевод ряда изотопов в труднорастворимые соединения; б) фиксация ряда изотопов на поверхности труднорастворимых силикатов. Библ. 39 назв. О. Мартынова

29271. **Проект обезвреживания радиоактивных отходов на атомной электростанции в Шиппингпорте.** Ли (Waste disposal at Shippingport. Lee John F.),

South. Power and Ind., 1957, 75, № 6, 82, 84, 86, 108—109 (англ.)

В качестве теплоносителя и замедлителя предполагается использовать воду под давл. ~ 140 *ат*. Обработка отработанных тепловыделяющих элементов, дающих наибольшее кол-во конц. СВ с высокой активностью, не планируется. Все СВ станции должны выводиться в спец. зону для определения степени активности, разделения, обработки или выдержки и, наконец, окончательного обезвреживания. СВ могут либо выдерживаться в резервуарах для снижения активности до требуемой величины, либо пропускаться через ионитные фильтры. Радиоактивные газообразные отходы пропускаются через скрубберы: образующиеся при этом активные СВ присоединяются к остальным. Твердые отходы (в том числе и иониты) будут либо сжигаться, либо выдерживаться при постоянном контроле. О. Мартынова

29272. **Обезвреживание радиоактивных сточных вод небольших промышленных энергетических ядерных установок. Форрестер** (Disposal of radioactive waste effluents from small industrial nuclear power plants. Forrester Andrew L.), Water and Waste Treatm. J., 1957, 6, № 8, 353—356 (англ.)

Высказаны соображения о возможных методах очистки и приведены данные о их стоимости. О. Мартынова

29273. **Проблемы радиоактивных отходов, стоящие перед властями штатов. Дженсен, Элдридж, Эвертс, Клэр** (Radioactive waste problems facing state governments. Jensen Emil C., Eldridge E. F., Everts Curtiss M., Clare Herbert C.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 6, 687—694 (англ.)

Рассматриваются проблемы обезвреживания радиоактивных отходов, возникающие в связи со все возрастающим применением ядерной энергии в мирных целях. Библ. 13 назв. О. Мартынова

29274. **Безопасное удаление радиоактивных отходов. Блайт** (The safe disposal of radioactive wastes. Blythe H. J.), Chem. Engng and Mining Rev., 1957, 49, № 8, 59—62 (англ.)

Высказываются соображения, что считающийся наиболее надежным метод захоронения высокоактивных отходов в отдельных согласованных в международном масштабе районах океана является только временной мерой. При существующих темпах развития атомной энергетики в ближайшие десятилетия активность воды океана может заметно повыситься. О. Мартынова

29275. **Пути устранения загрязнения водоемов сточными водами нефтебаз. Лебедев В. М.**, Нефт. х-во, 1957, № 7, 52—55

Предлагается ряд мероприятий по борьбе с загрязнением СВ нефтебаз водоемов рыбохозяйственного значения и источников водоснабжения. П. Кандзас

29276. **Исследование условий сброса сточных вод в поглощающие горизонты нефтяных месторождений. Цейдлер В. П.** В сб.: Очистка пром. сточн. вод. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 232—239

29277. **Надежный способ очистки сточных промысловых вод. Смирнова А. С.**, Нефт. х-во, 1957, № 7, 66—67

Производилась закачка нефтепромысловых СВ в поглощающие горизонты. Глубина скважины 915 *м*, забой открытого типа. Конструкция: 6-дюймовая обсадная колонна на 740 *м*, 2,5-дюймовые насосные трубы, спущенные для замеров уровня воды во время закачки. Основные зоны поглощения — на глубине 748—754 и 770—794 *м*. Закачивалась диэмульгированная вода после 10—15-часового отстаивания. Конц-ия примесей 50—60 *мг/л*. В сутки закачивалось до 400 *т* СВ. Приемистость скважины длительное время не снижается. Закачка наиболее эффективна при наименьшей конц-ии в СВ Fe, нефти и грубодисперсных примесей. П. Кандзас

29278. **Доочистка сточных вод нефтепромыслов физико-химическим методом. Лебедев Г. И.** В сб.: Очистка пром. сточн. вод. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 254—257

Промысловые СВ Татарии и западной Башкирии характеризуются высоким солесодержанием (сухой остаток ⩾ 230 *г/л*) и конц-ией Fe ⩾ 200 *мг/л*. С целью применения СВ для заводнения нефтяных пластов разработана и проверена на опытной установке очистка их известкованием. Установлены расчетные параметры для проектирования очистных станций. П. Кандзас

29279. **Очистка от нефти методом флотации промысловой сточной воды. Перевалов В. Г.** В сб.: Очистка пром. сточн. вод. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 247—253

Исследование работы промышленной установки. М. Л.

29280. **Гигиеническая эффективность очистки сточных вод Краснодарского нефтеперерабатывающего завода. Амелина Н. А.** Гигиена и санитария, 1957, № 6, 16—20 (рез. англ.)

Приведена принципиальная схема очистных сооружений, в результате создания которых конц-ия нефтепродуктов в СВ понизилась в среднем с 343 до 50 *мг/л*. На поверхности воды (р. Кубань) исчезла нефтяная пленка, берега реки очистились. Т. Бржевская

29281. **Анализ работы очистных сооружений в Грозном. Столов А. И.** В сб.: Очистка пром. сточн. вод. М., Гос. Изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 270—274

29282. **Технологическая схема очистки стоков Рубежанского химического комбината и перспективы ее использования на других предприятиях органического синтеза. Кульский, Когановский** (Технологічна схема очистки стоків Рубіжанського хімічного комбінату і перспективи її використання на інших підприємствах органічного синтезу. Кульський Л. А., Когановський О. М.). Вісник АН УРСР, 1957, № 7, 27—34 (укр.)

Схема включает следующие процессы: выделение осадков при смешении различных СВ с расчетом снижения pH смеси; нейтр-ция смешанного стока $Ca(OH)_2$; сорбция высокомолекулярных в-в $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$; адсорбция растворенных органич. примесей активным углем с его последующей термич. регенерацией. Окисляемость (по Шульцу) очищ. СВ 42 *мг/л* O_2. Из СВ с высокой конц-ией сернистых соединений производится предварительная отгонка (из кислой среды) H_2S и SO_2 с получением дисульфида натрия, бисульфита и серы (загрязненной). Из остальных СВ, перед направлением на общие очистные сооружения, экстрагируются бутилацетатом или изобутилацетатом амины, оксикислоты, нитрофенолы. При сорбционной очистке используется принцип взвешенного слоя. Регенерация активного угля осуществляется совместно с его активацией (в печи без доступа воздуха). Сырьем для получения активного угля служит антрацит. С. Конобеев

29283. **Очистка сточных вод при тепловой мочке и пропаривании льна. Рудаков Д. И.** В сб. Очистка пром. сточн. вод. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 133—139

Состав СВ цехов промышленного приготовления тресты льна зависит от способов мочки льна, его сортности, климатич. условий и характеризуется следующими показателями (в *мг/л*): окисляемость 597—1247,

БПК$_5$ 1470—4720, P_2O_5 0—51, K_2O 0—312, N общий 15—32, SO_4^{2-} 9—273, Cl^- 51—196, Ca^{2+} 0—158, грубодисперсные примеси 62—998, сухой остаток 2016—3994; pH 4,1—6,5. Суточный расход СВ 350—500 *м*^{3}. Грубодисперсные примеси СВ от тепловой мочки в регенерированной жидкости и от пропаривания льна оседают в течение 30—60 мин. Опыты по орошению сахарной свеклы регенерированной мочильной жидкостью от тепловой мочки льна показали 6-кратное повышение урожайности. Опыты по очистке СВ на лабор. 2-ступенчатом биофильтре (нагрузка 0,5 : 1) показали снижение окисляемости с 480 до 45, БПК$_5$ с 3200 до 240 *мг/л*. Относительная стойкость возросла с 21 до 75%. П. Кандзас

29284. **О значении и путях снижения потребления воды в производстве вискозного волокна. Чернак** (O význame a cestách k zníženiu spotreby vody vo výrobe viskózového hodvábu. Černák L.), Voda, 1957, 36, № 6, 143—147 (словацк.; рез. русск., англ., нем.)

Указаны возможности снижения расхода воды, понижающие сброс СВ и облегчающие их очистку. М. Лапшин

29285. **Очистка производственных сточных вод лесохимических заводов. Сумароков В. П.** В сб.: Очистка пром. сточн. вод, М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 192—199

Обзор. М. Л.

29286. **Очистка сточных вод гидролизного и сульфитно-спиртового производства. Друблянец** Э. Э., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 4, 469—474

Суточный сброс СВ составляет 6—9 тыс. *м*^{3}. В зависимости от вида гидролизуемого сырья и применяемого режима гидролиза состав СВ различен и характеризуется следующими показателями (в *мг/л*): грубодисперсные примеси 1190—4220; плотный остаток 4030—9560; окисляемость 1510—3504; БПК$_5$ 1404—3424; пентозы 700—2100; фурфурол 36—180; $N_{общий}$ 34—119; P_2O_5 0—5; pH 3,7—5,5; т-ра 28—64°. Рекомендуется биохим. очистка (биофильтры, аэротенки) после предварительной подготовки СВ (осветление, разбавление до БПК 400—500, обогащение питательными солями, нейтр-ция). Использование для целей орошения СВ з-дов, перерабатывающих с.-х. отходы, показало, что лучшие урожаи пшеницы, бахчевых и силосных культур достигаются при применении СВ, разбавленных в 2—3 раза. Показана эффективность биохим. очистки сульфитных щелоков (сульфитно-спирт. произ-во) после снижения конц-ии примесей на 68—87% путем комплексной переработки (на спирт, дрожжи и т. п.) П. Кандзас

29287. **Снижение загрязнения реки сточными водами бумажной фабрики. Саллинс** (Stream improvement program for a paper mill. Sullins John K.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 6, 681—686 (англ.)

Описаны мероприятия, проведенные для сокращения отходов произ-ва. Сбрасываемый ф-кой известковый шлам улавливается и после центрифугирования обжигается. Регенерированная CaO возвращается в произ-во. Вода от промывки целлюлозы, содержащая Na_2CO_3, упаривается, сухой остаток сжигается, сода возвращается в произ-во. Устроен пруд для отстаивания грубодисперсных примесей СВ. В результате указанных мероприятий кол-во грубодисперсных примесей в СВ понизилось с 333 до 62 *кг* на 1 *т* продукции. Введение заменителей крахмала для проклейки бумаги позволило снизить БПК на 27% на 1 *т* продукции. На опытной установке разрабатывается метод биохим. очистки СВ. Н. Ваксберг

29288. **Опыты по биохимической очистке сточных вод от производства сульфатцеллюлозы. Марчек, Зелинский** (Badania nad biologicznym oczyszczaniem ścieków z produkcji celulozy siarczanowej. Marczek Edward, Zieliński Jerzy), Gaz, woda, techn. sanit., 1957, 31, № 6, 208—214; Przegl., papiern., 1957, 13, № 7, 213—217 (польск.)

На основании лабор. опытов установлено, что СВ могут быть очищены с помощью активного ила. Снижение БПК$_5$ достигает 90—94%; конц-ия O_2 в очищ. СВ $\geqslant$4 *мг/л*. О. Ленчевский

29289. **Взаимное обезвреживание сточных вод от кислотного отдела завода сульфитной целлюлозы и шлама от растворения хлорной извести. Гаврилеску** (Neutralizarea apelor de scurgere deversate din atelierul de preparare a soluţiei bisulfitice de turn şi a soluţiei de hipoclorit. Gavrilescu Gh.), Celuloză şi hîrtie, 1957, 6, № 5, 168—171 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Применительно к одному предприятию по выработке целлюлозы показана возможность обезвреживания с целью последующего сброса в водоем. М. Лапшин

29290. **Очистка и удаление сточных вод кожевенных заводов. Шольц** (Contribution à la définition des eaux résiduaries des fabrications du cuir. Scholz Herbert), Rev. techn. inds cuir, 1957, 49, № 2, 21—22, 24—26, 28—33 (франц.)

См. РЖХим, 1957, 17063.

29291. **Опыты по вспениванию и пеногашению соковой воды картофелекрахмальных заводов. Зиберт** (Versuche zur Verschäumung und Entschäumung von Kartoffelfruchtwasser. Siebert K.), Ernährungsforschung, 1957, 2, № 1, 127—142 (нем.)

С целью удаления белковых в-в исследовалось вспенивание соковой воды при разном разбавлении (1 : 2,5—1 : 10). Повышение конц-ии белковых в-в в пене оказалось столь малым, что метод не может иметь практич. значения. Подавление пены (при оборотном использовании воды) может быть достигнуто при помощи пеногасителей. Лучшие результаты получены с пеногасителем 7800 (Mersolat) в конц-ии 100 *мг/л* (при разбавлении СВ 1 : 2,5) и 25 *мг/л* (при разбавлении СВ 1 : 10). При применении пеногасителя Antaphron теже результаты достигаются при конц-иях 850 и 300 *мг/л*. В гигиенич. отношении указанные пеногасители безвредны. Н. Баканов

29292. **Сточные воды предприятий птицепромышленности. Панкова Ф., Минакова Т.,** Мясная индустрия СССР, 1957, № 4, 34—35

СВ сильно загрязнены органич. в-вами (окисляемость 123—573, БПК$_5$ 381—1490, $N_{общ.}$ 62—351, NH_3 25—101 *мг/л*); конц-ия Cl^- 66—267 *мг/л*, грубодисперсных примесей 765—3416 *мг/л*, большая часть которых оседает за 15—30 мин. (низшие пределы относятся к общему стоку птицекомбинатов, высшие — к стоку птицефабрик). СВ почти непрозрачны и обладают резким неприятным запахом. П. Кандзас

29293. **Комбинированный адсорбционный фильтр. Таубе П. Р.,** Рыбн. х-во, 1957, № 7, 21—22

Фильтр загружен слоем (1000 *мм*) дробленого кокса с диаметром зерен 5—25 *мм*. На этот слой загружен 200-*мм* слой паровозного шлака, просеянного через грохот. Фильтр предназначен для очистки образующихся на судах подсланевых вод, содержащих до 3% нефтепродуктов. По лабор. данным при наличии промежуточного отстоя 800 *кг* кокса можно очистить до 2000 *т* загрязненной воды (со снижением конц-ии нефтепродуктов до 50 *мг/л*). После окончания цикла работы загрузка заменяется свежей. Отработанный кокс может быть использован как топливо. С. Конобеев

29294. **Обезвоживание осадка в Юнион-Сити, Теннесси. Мартин, Мейо** (Sludge dewatering at Union City, Tennessee. Martin Deward M., Mayo

Ernest), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 5, 594—601 (англ.)

Для обезвоживания осадка бытовых СВ и избыточного активного ила применены вакуум-фильтры с фильтрующей средой, состоящей из двух слоев стальных спиральных пружин. Вращающийся барабан (диам. 210 *см*) погружается в слой кондиционированного осадка. Внутри барабана создается вакуум ~ 38 *см* рт. ст. При повороте барабана на 180° вакуум выключается, и слои спиральных пружин отходят от барабана. Верхний слой пружин отделяется от нижнего, поднимает обезвоженный кек и с помощью ножа сбрасывает его на конвейер. Пружины после этого отгибаются в направлении, обратном вращению барабана, и подвергаются промывке водой. Фильтрат и промывная вода возвращаются на станцию очистки СВ. Обезвоженный осадок содержит ~65% влаги.

С. Конобеев

29295. Условия нормального сбраживания осадка. Вутен (Proper sludge digestion. Wooten John L.), Water and Sewage Works, 1957, 104, № 6, 278 (англ.)

Приведены сведения об условиях эксплуатации и об объеме аналитич. контроля. С. Конобеев

29296 К. Практика эксплуатации осветлителей со взвешенным фильтром. Пискунов П. И., Нагорнов Н. И. М., М-во коммун. х-ва РСФСР, 1957, 50 стр., илл., 1 р. 20 к.

29297 К. Обеззараживание питьевой воды серебром. Основные положения и результаты исследований. Брауне, Круше, Курт, Липпельт, Ворац, Тоферн (Die Trinkwassersilberung. Grundlagen und Ergebnisse. Braune J. F., Krusche F., Kurth C., Lippelt H., Woratz H., Thofern E. München, R. Oldenbourg, 1957, 130 S., ill., 16-DM) (нем.)

Подробно см. РЖХим, 1958, № 1, стр. 523.

29298 К. Опыт фторидирования воды в США. Экснер, Уолдботт (The American fluoridation experiment. Exner F. B., Waldbott G. L. New York, Devin — Adair, 1956, 285 pp., 3.75 doll.) (англ.)

29299 К. Удаление отходов промышленных предприятий. Доклады на конференции в университете в Шеффилде, состоявшейся 17—19 апреля 1956 г. (Disposal of industrial waste materials; papers read at the conference at Sheffield University 17th—19th April, 1956 with the discussions that followed. New York, Macmillan, 1957, 157 pp., ill., 7.50 doll.) (англ.)

29300 П. Способ и устройство для получения дистиллята высшей степени чистоты. Беклунд (Sätt att av vanligt vatten framställa vatten av högsta renhetsgrad samt anordning för utförande av sättet. Baecklund G.) [AB Chematur]. Шведск. пат. 156218, 18.09.56

Патентуется конструкция пародистилляционной колонки с перегородчатым устройством, препятствующим уносу солей. Дистиллят имеет уд. электропроводность ~10^{-7} *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$. Расход пара 1,2 *кг* на 1 *кг* дистиллята. О. Ленчевский

29301 П. Обработка отработанных травильных растворов. Вундерли (Waste pickle liquor disposal. Wunderley John M.), Пат. США, 2746920, 22.05.56

Для обработки отработанных травильных р-ров, содержащих $FeSO_4$ (> 20%) и H_2SO_4 (< 5%), используется гранулированный доменный шлак (~41,6% CaO). Миним. объём шлака определяется кол-вом обрабатываемых р-ров, которое он способен поглотить. Оптимальное весовое соотношение воздушно-сухого шлака и р-ра 5—8 к 1 (минимальное 1 : 1). CaO, содержащаяся в шлаке, взаимодействуя с водой, образует $Ca(OH)_2$, которая с H_2SO_4 и $FeSO_4$ дает гипс и $Fe(OH)_2$. Последняя в процессе сушки превращается в $Fe(OH)_3$, хлопья которого обволакивают поверхность и поры шлака, препятствуя вымывание сорбированных примесей. Отработанный шлак может использоваться в качестве наполнителя и для других технич. целей.

С. Конобеев

См. также: Анализ: K^+ 28390; Ca^{2+} 28390; Fe, Al 28394; NO_3^- 28390; 28467; PO_4^{3-} 28390; 28468, F^- 28485; CN^- 28490; влияние анионов на комплексометр. определение Mg^{2+} 28409; органич. С 28341; органич. N 28340. Св-ва примесей: растворимость CO_2 в воде 27864; растворимость $CaCO_3$ в воде 28320; формы нахождения SiO_2 в воде 28122; растворимость SiO_2 в воде 28125, 28037; парциальное давление NH_3 из р-ров солей NH_4^+ 30095; строение гуминовых к-т 28120. Физ.-хим. основы технологии: закономерность процессов осаждения 27879; влияние полиэлектролитов на осаждение $CaCO_3$ 27876; растворимость в воде газов и твердых в-в 27883; рост кристаллов 28063; экстракция 29058—29062; десорбция CH_3COOH с активного угля 28106. Иониты: обзор 28114; термодинамика катионного обмена 28115; адсорбция фосфатов 28117, 28118. Сорбция и десорбция фенолов 28116. Коррозия: в воде высокой чистоты 29145; на паросиловых установках 29151, 29154, 29155; защита конденсационных систем 29183; защита канализационных коллекторов 29172. Водоемы и водотоки: защита от загрязнения 29318; влияние т-ры на защиту воды от испарения 28093. Реагенты: коллоидные св-ва $Al(OH)_3$ 28127. Подготовка воды: обработка для предотвращения коррозии 29192; обработка силифосом 29188; вода в пушномеховом хоз-ве 31197; в произ-ве папиросной бумаги 31067

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы *Н. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий*

29302. Техника безопасности в химической промышленности. Китагава, Сайкин-но кагаку когаку, 1956, Токио, 1956, 117—132 (японск.)

29303. Международная классификация и маркировка опасных веществ. Жигач А. Ф., Хим. пром-сть, 1957, № 6, 368—370

Классификацией и маркировкой опасных в-в занимается международная организация труда (МОТ), в которую входит и СССР. Классификация охватывает все огне- и взрывоопасные, ядовитые и др. вредные в-ва с учетом характера и степени опасности. Для классификации приняты 5 основных категорий, соответственно которым все опасные в-ва разделяются на: взрывоопасные, воспламеняющиеся, ядовитые, корродирующие, радиоактивные. В основу маркировки принято 5 символов, соответствующих категориям опасности и характеризующих сущность опасности. Символы просты в начертании и легко понимаются в любой стране. Приведены изображения символов. И. Лекае

29304. Программы предварительного и периодического медицинского освидетельствования работающих в городском округе Детройта. Раскин, Силвер (Preemployment and periodic physical evaluation programs in the Metropolitan Detroit area. Raskin Morris, Silver Norma G.), Arch. Industr. Health, 1957, 16, № 1, 52—54 (англ.)

Рассмотрены результаты проведенного медицинским центром Лейксайда анкетного опроса 330 предприятий о существующей практике проверки состояния здоровья работающих перед поступлением на работу и в процессе работы. Ответы получены от 198 предприя-

тий с общим числом работающих по найму 195 000 человек. Установлено, что 78% предприятий пользуется системой предварительного медосмотра нанимаемых. Периодич. медицинские осмотры проводятся на 27% предприятий. Административный персонал подвергается периодич. осмотрам на 31% предприятий. На графике показано, на каком кол-ве предприятий применяются те или иные методы предварительного медицинского освидетельствования. Ю. Скорецкий

29305. **Наблюдение за радиоактивностью окружающей среды.** Лоу, Линдстен (Environmental radiological monitoring. Lowe Harry N., Jr, Lindsten Don C.), J. Amer. Water Works Assoc., 1957, 49, № 2, 187—189. Discuss., 189—190 (англ.)

Установлено, что в результате использования атомной энергии радиоактивность окружающей среды в отдельных местностях может значительно превысить допустимые значения. Нормальная естественная радиоактивность характеризуется следующими ориентировочными величинами (импульсы в 1 мин.): подземная вода 0—7,5 на 1 *л* (среднее 2,1), осадки 9—363 на 1 *л* (93), воздух 0,052—0,286 (0,16), речные донные отложения 0—6,7 на 1 *г* (3,4), поверхностная вода 0—18,7 на 1 *г* (2,9), пыль из воздуха (собирается на липкую бумагу 1 раз в неделю) 0—4900 на 1 $м^2$ (650). Превышение указанных значений свидетельствует о неблагополучии (напр., о неполадках в системе обезвреживания отбросов какого-нибудь ядерного реактора и т. п.). О. Мартынова

29306. **Обезвреживание радиоактивных отходов.** Либерман (Disposal of radioactive wastes. Lieberman Joseph A.), Chemistry, 1957, 30, № 6, 36—43 (англ.)

Описано эффективное улавливание спец. фильтрами аэрозолей Ar^{41}, J^{131} и др. Твердые радиоактивные отходы либо непосредственно захороняются, либо, если они горючи, предварительно сжигаются. Наиболее сложен вопрос с обезвреживанием жидких высокоактивных отходов. Наиболее пригодные способы их обезвреживания — в том числе и захоронение — предполагают предварительный перевод радиоактивных примесей в твердую фазу и отделение их от жидкой. Особого внимания заслуживает возможность использования наиболее опасных изотопов Sr^{90} и Cs^{137} с большими периодами полураспада (25 лет и 33 года соответственно) в качестве вторичного энергоресурса. О. Мартынова

29307. **Исследование случаев отравления соляной кислотой и профилактические мероприятия.** Сюй Чжэнь-дун, Чжан Мэн-линь, Ли Цзяо-шэн, Чжан Гуй-нин, Чжунхуа вэйшэн цзачжи, 1955, 3, № 5, 355—357 (кит.)

29308. **Опасности, связанные с бериллием и его соединениями.** Вильямс (The hazards of beryllium and its compounds. Williams Katharine), Industr. Chemist, 1957, 33, № 386, 191—193 (англ.)

Обзор. Приведена характеристика острой и хронич. интоксикации Be и его соединениями ($BeSO_4 \cdot 4H_2O$; $Be(OH)_2$; $BeCl_2$; BeF_2; $BeCO_3 \cdot 4H_2O$ и BeO), из которых наиболее токсичны BeF_2 и BeO. Рекомендуется санитарный контроль и общие меры профилактики. Максимально допустимая конц-ия Be в воздухе рабочих помещений при коротком воздействии 25 $\gamma/м^3$; при продолжительном воздействии — 2 $\gamma/м^3$. Г. Заева

29309. **Пять случаев отравления мышьяковистым водородом.** Гу Сы-цзун, У Хань-вэнь, Чжунхуа вэйкэ цзачжи, 1956, 4, 10, 758—762 (кит.)

29310. **Исследование обстоятельств отравления хромом на пяти гальванических заводах.** Сюе Хань-линь, Чжунхуа вэйшэн цзачжи, 1955, 3, № 4, 262—268 (кит.)

29311. **К вопросу определения содержания CO в крови у работающих около газовых генераторов.** Петрович, Велашевич, Игнятович (Прилог познавању садржине угљенмоноксида у крви радника на гасним генераторима. Петровић Љ., Велашевић К., Игњатовић Б.), Гласник. Хиг. ин-та, 1957, 6, № 1—2, 59—70 (сербо-хорв., рез. англ.)

Исследования крови по методу Вольфа у 63 рабочих, обслуживающих газовые генераторы (стаж 1—5 лет), показали, что содержание CO в крови повышалось после 4 час. работы на 0,4 об.% у курящих и на 0,35% у некурящих, после 8 час. работы — на ~ 0,8 об.% независимо от курения. Наибольшее содержание CO отмечено в крови рабочих со стажем 3—5 лет (возраст 20—29 лет). Наиболее угрожаемой группой оказались рабочие, занятые очисткой газопровода, загрузкой печи, погрузкой в вагонетки влажных шлаковых отходов. Библ. 12 назв. Т. Бржевская

29312. **Случай отравления тетрахлорметаном.** Кубота (Kubota Shigetaka). Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1957, 15, № 7, 366—367 (японск.)

29313. **Гигиена труда в нефтяной промышленности.** Фонгауз М. И., Гигиена труда и проф. заболевания, 1957, № 5, 25—30

Перечисляются мероприятия по оздоровлению условий труда в нефтяной пром-сти, осуществленные за годы советской власти (технич. прогресс, совершенствование технологии, рациональная планировка производственных зданий, оздоровление воздушной среды и др.). Подчеркивается актуальность в настоящее время борьбы с газовыми загрязнениями воздуха, комплексной механизации, снижения тепловыделений, борьбы с пылью в произ-ве катализаторов, разработки мер профилактики при работе с радиоактивными в-вами. Т. Бржевская

29314. **Оценка влияния на организм сланцевой типографской краски.** Боговский П. А. Гигиена и санитария, 1957, № 9, 26—29 (рез. англ.)

При смазывании сланцевой типографской краской (СТК) (~ 40% сланцевой олифы П, ~ 20% таллового масла, ~ 30% синего 5Т, 10% веретенного масла № 2, газовая сажа не добавлялась) кожи межлопаточной области белых мышей (30—50 *мг* 2 раза в неделю, 50 раз в течение 172 дней с последующим наблюдением в течение 100 дней) через 2—3 недели наблюдалось временное облысение в области смазывания с восстановлением волосяного покрова через 4—5 месяцев. На коже и во внутренних органах злокачественных новообразований не обнаружено. Менее выраженные изменения определены при воздействии ротационной краски, не содержащей сланцепродуктов. При медицинском обследовании рабочих печатных и литографских цехов двух типографий не обнаружено патологич. изменений, связанных с применением СТК. Во избежание раздражающего действия СТК на кожу рекомендовано ношение резиновых перчаток и фартуков. Библ. 9 назв. Т. Бржевская

29315. **Определение малых количеств линдана в воздухе с помощью спектрофотометрии в инфракрасной области спектра.** Брейд, Лебеф (Determination of trace amounts of lindane in air by infrared spectrophotometry. Braid P. E., LeBoeuf Joseph), Analyt. Chem., 1957, 29, № 11, 1625—1627 (англ.)

Для поглощения инсектицида линдана [1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан (I)] из воздуха применяется колонка диам. 2,5 *см*, содержащая гранулированную Al_2O_3 (длина слоя 2,5 *см*). При протягивании 1,4 $м^3$ воздуха определяется 1-100 γ I на 0,028 $м^3$ воздуха, при скорости протягивания 0,028 $м^3$ в 1 мин. I вымывается с Al_2O_3 горячим изооктаном (II), который затем выпаривается до небольшого объёма с помощью спец. испарителя. Остаток в испарителе доводится до объема 0,5 *мл* II и переносится в кювету (толщина

1 *мм*) ИК-спектрометра. I характеризуется тремя максимумами поглощения в ИК-области при λ 11,8; 14,3 и 14,6 μ. Последний используется для колич. определения I. Пробы, содержащие ⩽ 0,05% I, анализируют дифференциальным методом. Приведены стандартные кривые для I в II. Описан прибор для получения различных конц-ий I путем возгонки его эфирных р-ров. Приведены рисунки поглотительной колонки, испарителя II, прибора для возгонки I. Библ. 9 назв. Т. Соловьева

29316. Опасность силикоза при добыче и обработке гранита. Шнейдер (Die Silikosegefährdung in der bayrischen Granitindustrie. Schneider H.), Staub, 1957, № 50, 450—456 (нем., рез. англ., франц.)

На 7473 работающих в гранитной пром-сти в Баварии зарегистрировано 330 случаев силикоза, из них 141 со смертельным исходом. Частота поражений зависела от вида гранита (Г), содержания в нем кварца, твердости камня, от способа обработки: заболевания силикозом более часты при применении пневматич. инструментов (большее пылеобразование, большая конц-ия рабочих мест, работа в закрытых помещениях). При ручной обработке Г содержание пылевых частиц в 1 *см*³ воздуха составляло 40—1000, при пневматич. — от 120 до > 2000. Считают, что утверждение о сравнительной безопасности труда при новых методах обработки Г не соответствует действительности. Приведено разделение работающих в гранитной пром-сти на 6 групп в зависимости от степени опасности работы. К. Никонова

29317. Загрязнение воздуха. Общий обзор. Фриленд (Air pollution. General review and introduction. Freeland C. J. (Miss)), S. Afric. Engr, 1956, 47, № 462, 46—47 (англ.)

Описаны источники и характер загрязнений (З) атмосферы в городах Великобритании и США; зависимость З от особенностей отопительных систем и качества топлив; методы контроля за З; мероприятия по предупреждению З. Подчеркнута трудность введения соответствующего законодательства. Н. Кулагина

29318. Роль инженера химика-технолога в предотвращении загрязнений атмосферы и водоемов промышленными выбросами. Уэстон (The role of the chemical engineer in industrial pollution control. Weston Roy F.), Chem. Engng Progr., 1957, **53**, № 8, 365—366 (англ.)

Характеризуется роль химиков-технологов в борьбе с промышленными выбросами и необходимость ввода соответствующих курсов в учебные программы. Наиболее экономичным решением во многих практич. случаях является применение технологич. и организационных мероприятий, снижающих до минимума кол-во выбросов и отходов произ-ва. Приведен примерный перечень превентивных мероприятий. Ю. Скорецкий

29319. Борьба с загрязнением атмосферного воздуха в химической промышленности. Ситтенфилд (Chemical engineering aspects of air pollution control. Sittenfield Marcus), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 8, 366—370 (англ.)

Первыми объектами законодательных норм по предотвращению загрязнения атмосферы (ЗА) газовыми выбросами были процессы сжигания топлива и плавления руд цветных металлов (Cu, Zn, Pb), дымовые газы которых содержат сажу, золу, SO_2, As и другие в-ва, вредные для людей, животных и растительности. С развитием хим. и нефтеперерабатывающей пром-сти появились жалобы населения на ЗА дурнопахнущими и токсич. газами. Анализируются наиболее часто встречающиеся источники ЗА, непосредственно связанные с процессами хим. произ-ва. Приведены рекомендации по предотвращению ЗА от выбросов вентиляции помещений, хранилищ и др. Рассматриваются методы улавливания загрязнителей из вентиляционных выбросов с помощью абсорбции, экстракции, адсорбции, сжигания и каталитич. окисления. Ю. Скорецкий

29320. Обследование загрязнения атмосферы. Фейт (The air pollution survey. Faith W. L.), Industr. Wastes, 1957, 2, № 4, 83—87 (англ.)

Обзор, краткие характеристики и общие рекомендации по выбору способов измерения и статистич. оценки загрязнения атмосферы (ЗА) промышленными предприятиями. Рассматриваются главные источники ЗА: дымовые трубы, открытое сжигание отходов произ-ва, факелы, открытые и закрытые вентилируемые баки-хранилища, вытяжные производственные выбросы и др. Формулируются возникающие при обследовании ЗА программные вопросы: объем собираемых данных, заданная точность измерений, классификация загрязнителей воздуха, методика специфич. анализов, границы изучения метеорологич. условий. Рекомендуются методы определения конц-ии ЗА: пыли, сажи, SO_2, H_2SO_4, NO, CO, O_3, F и паров органич. жидкостей. Указываются способы исследования вредного действия ЗА. Библ. 17 назв. Ю. Скорецкий

29321. Замечания к решению проблемы предотвращения загрязнения атмосферы выхлопными газами автотранспорта. Фейт (Notes on solving the auto exhaust problem in smog formation. Faith W. L.), Chem. Engng Progr., 1957, **53**, № 8, 406 (англ.)

В местах интенсивного движения автотранспорта атмосферный воздух загрязняется содержащимися в выхлопных газах автомобилей продуктами горения: CO (1—6% от объема выхлопа), окислами азота (10—3000 ч. на 1 млн.), углеводородами (50—12 000 ч. на 1 млн.). Газы токсичны для дыхания и способствуют образованию в приземной атмосфере туманной дымки, ослабляющей солнечную радиацию. Радикальных средств борьбы с этим видом загрязнения атмосферы (ЗА) пока нет. Разработка мероприятий по борьбе с ЗА ведется в 3 направлениях: 1) автоматич. отсечного устройства в карбюраторе, прекращающего подачу топлива при замедлении скорости движения автомобиля; 2) аппарата для улавливания или разложения окислов азота; 3) устройства в тракте выхлопа для каталитич. дожигания органич. в-в. Приведены данные о составе выхлопных газов для 4 режимов работы двигателя: при холостом ходе, ускорении, нормальном рабочем ходе и замедлении. Ю. Скорецкий

29322. Исследование воздушного потока вокруг сооружений. Коллинс (A full-scale study of air flow around structures. Collins G. F.), Industr. Wastes, 1957, 2, № 4, 109—110 (англ.)

При определении формы и направления газовых факелов невысоких дымовых труб при различных метеорологич. условиях пользоваться расчетными ф-лами Бозанкета, Саттона и др. (дающими удовлетворительные решения для отдельно стоящих высоких дымовых труб) не представляется возможным из-за местных турбулентных завихрений. Обработка моделей зданий в аэродинамич. трубе также не дает требуемых результатов. Описывается техника изучения газовых факелов в натуральных условиях, практикуемая фирмой Дюпон в целях предотвращения попадания газовых выбросов одного хим. процесса в трубы забора свежего воздуха для других цехов. Газовый факел воспроизводится с помощью дымовых шашек или небольших генераторов $TiCl_4$, подымаемых на верхушку передвижной сборной алюминиевой мачты высотой 18—24 *м*. Факел фотографируется кино-камерой; для каждого изучаемого источника газового выброса производится 240 наблюдений (в 10 точках местоположения, при 8 направлениях и 3 скоростях ветра). Ю. Скорецкий

29323. **Правила открытого сжигания отходов.** Баньяс (Regulation and control of open burning. Banyasz John L.), Public Health News, 1957, 38, № 7, 233—238 (англ.)

Программа мероприятий Контрольной комиссии штата Нью-Джерси (США) по борьбе с загрязнением атмосферы (ЗА). В мероприятия входит: а) контроль в области исследовательских работ по определению источников и опасности ЗА; б) надзор в плане учебных программ по контролю ЗА; в) прием и ведение жалоб по ЗА: назначение обследований и пр. Одним из объектов контроля является открытое сжигание на свалках мусора, отбросов, производственных отходов и макулатуры. Ю. Скорецкий

29324. **Эксперименты по образованию тумана в больших камерах.** Моррисс, Болз, Гудуин, Кинг (Smog experiments in large chambers. Morriss Francis V., Bolze Galvin, Goodwin John T., Jr, King Frank), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 8, 1249—1250 (англ.)

Экспериментальная установка состоит из двух стеклянных камер (К) объемом 60 *м³*, в которых на свету протекает р-ция: углеводороды + воздух + $NO_2 \rightarrow$ продукты окисления, тождественные по составу основным компонентам городского тумана. В результате исследований установлено, что начальная скорость р-ции возрастает с уменьшением содержания NO и увеличением NO_2, что находится в соответствии с гипотезой о диссоциации NO_2 на NO и O_2 в начальной стадии фотохим. р-ций. Установлено также, что повышение конц-ии углеводородов (3-метилпентан и 1-гексен) увеличивает как раздражительное действие тумана на человека, так и его окислительную способность. Описаны измерительные приборы, способы отбора проб и методы хим. анализа. Б. Сумм

29325. **К проблеме обессеривания отходящих газов на фабрике вискозного волокна.** Грегор Каханяк (K problému odsírenia odpadových plynov z tovární na viskózové vlákna. Gregor Mikuláš, Kachaňák Štefan), Chem. průmysl, 1957, 7, № 10, 536—539 (словацк.)

29326. **Вопросы пылеулавливания в керамической промышленности.** Хирш (Porelhárítás néhány kérdése a kerámiaiparban. Hirsch Lajos), Építőanyag, 1957, 9, № 2, 53—56 (венг.)

Предложены мероприятия по уменьшению пыления в керамич. пром-сти, касающиеся изменения некоторых технологич. процессов (введение пневмотранспорта, закрытое хранение материалов, механизация загрузочно-разгрузочных операций и т. д.). Приведены схемы устройства местных отсосов и системы общеобменной вентиляции. С. Типольт

29327. **Критика состояния техники пылеулавливания.** Ланд, Лапл (A critique on the state of the art of dust and mist collection. Lunde K. E., Lapple C. E.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 8, 385—391 (англ.)

Современные аппараты для улавливания взвешенных в газе твердых и жидких частиц разработаны 50—60 лет назад. За последние годы в конструкцию пылеулавливающих аппаратов (ПА) внесены существенные улучшения (применение циклонов малого диаметра; упрощение устройства скрубберов; применение синтетич. термостойких тканей для рукавных фильтров; усовершенствование агрегатов электрич. питания и т. д.). Несмотря на улучшения ПА не удовлетворяют возросшим требованиям защиты атмосферы от загрязнений по эффективности и по стоимости. Причиной неудовлетворительного состояния пылеулавливания авторы считают недостаточную разработку его теоретич. основ, что лишает возможности должным образом рассчитывать мощность и эффективность ПА. Охарактеризован механизм процесса осаждения аэрозолей: инерционный, диффузионный, гравитационный, электростатич, термический. Библ. 17 назв. Ю. Скорецкий

29328. **Улавливание тонкой пыли кониметрическими приборами.** Рёбер (Mechanische Erfassung von Feinstaub mit konimetrischen Meßgeräten. Roeber R.), Schweiz. Maschinenmarkt, 1957, 57, № 40, 105—108, 110—112 (нем.)

Обзор методов измерения запыленности газа кониметрами периодич. и непрерывного действия. Описана техника измерений для различных систем кониметров. Я. Дозорец

29329. **Техника измерения пылевых частиц в промышленной гигиене.** Фэрс (The technique of particle measurement in industrial hygiene. Fairs G. L.), Brit. J. Industr. Med., 1956, 13, № 4, 298—300 (англ.)

Описаны 3 основных метода определения размера пылевых частиц: микроскопич., седиментационный и при помощи отмучивания. Библ. 6 назв. Г. Заева

29330. **Высокочувствительные приборы для анализа атмосферного воздуха.** Роджерс (High sensitivity continuous instrumentation for atmospheric analyses. Rogers Lewis H.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 8, 381—384 (англ.)

При непрерывном определении загрязнений атмосферы большое значение имеет чувствительность измерительных приборов, повышение которой достигается в зависимости от рода прибора, увеличением объема пробы, повышением давления, удлинением пути поглощения излучения и применением селективных реагентов. Приведены схемы и краткие описания современных самопишущих анализаторов атмосферы, в которых использованы указанные методы повышения чувствительности: двойного колориметра Остина для регистрации содержания в воздухе NO и SO_2, ИК-анализатора конц-ии углеводородов, в котором проба воздуха сжимается до 12 *атм* и подогревается до 66°. Чувствительность последнего прибора (в частях на 1 млн.): по C_2H_2 0,0018, по C_2H_4 0,024, по остальным углеводородам 0,35—193. Ю. Скорецкий

29331. **Камеры окрашивания с водяным орошением.** Шрётер (Wasserberieselte Farbspritzkabinen. Schröter Hans), Maschinenmarkt, 1957, 63, № 81, 5—6 (нем.)

Применение водяного орошения в камерах для окрашивания деталей обеспечивает пожаробезопасность, уменьшает расходы на очистку помещений и улучшает улавливание пыли. Я. Дозорец

29332. **Проектирование распылительной камеры с нижней тягой.** Сент-Джон (Designing a downdraft spray booth. St. John Warren), Plant Engng, 1957, 11, № 7, 94—95 (англ.)

Краткое описание, эскизы, габариты и фотографии внешнего вида камеры (К), применяемой для окраски распылением относительно крупных деталей машин и аппаратов. Описаны удаление из К паров р-рителей красок и очистка от оставшегося пигмента, отсасываемого из К воздуха. Ю. Скорецкий

29333. **Определение степени пожаро- и взрывоопасности химических производств и нормы проектирования взрывоопасных цехов.** Николаев В. С., Хим. пром-сть, 1957, № 5, 302—306

Предлагается определять реальную опасность взрыва газовых смесей ($Ф_0$) в производственных помещениях по сумме следующих факторов, выраженных в соизмеримых единицах и представляющих собой условные величины относительной взрывоопасности: от т-ры самовоспламенения в-ва ($Ф_1$), т-ры кипения ($Ф_2$),

т-ры вспышки ($Ф_3$), пределов взрывчатости газовой смеси ($Ф_4$) и плотности паров в-ва ($Ф_5$). Таким образом $Ф_0 = Ф_1 + Ф_2 + Ф_3 + Ф_4 + Ф_5$. Приведено сопоставление величин $Ф_0$, вычисленных по этой ф-ле для 20 огнеопасных в-в. Показано, что нормы строительного проектирования цехов, в которых применяются эти в-ва, не удовлетворяют противопожарным требованиям, предъявляемым к этим в-вам, и нуждаются в пересмотре. М. Фишбейн

29334. Образование воспламеняющихся газов в резервуарах для горячей воды. Нилсен (Flammable gas formation in hot water storage tanks. Nielsen Louis S.), Plumb. and Heat. Business, 1956, 18, № 6, 94—96 (англ.)

Отмечается возможность образования (при наличии в воде сульфатов и сульфидов и при других условиях) H_2S и H_2; указаны мероприятия для его предотвращения. М. Лапшин

29335. Испытание алюминиевых панелей на огнестойкость. Риккер, Манли (Aluminum panels pass fire tests. Ricker R. W., Manley C. R.), Ceramic Ind., 1957, 68, № 6, 95—97, 148 (англ.)

Панели из эмалированного алюминия 2400 × 300 × × 50 *мм*, предназначены для облицовки потолков туннелей. Толщина металла 3,2 *мм*, толщина двуслойного эмалевого покрытия 0,1 *мм*. Панели нагревались одновременно в трех точках открытым пламенем газовых горелок со стороны эмалевого покрытия. Нагревание производили до 650° (6 мин. и 30 мин.) и до 870° (30 мин.). При нагревании до 650° изменений не было, при 870° наблюдался изгиб пластин. Повреждений эмалевого слоя не было. Т-ра плавления не достигалась из-за быстрого отвода тепла. Алюминиевые эмалированные панели можно использовать в качестве огнезащитных барьеров. М. Серебрякова

29336. Сухие химические огнетушители в бумажной промышленности. Шелдт (Dry chemical fire equipment in the paper industry. Scheldt Robert A.), Tappi, 1955, 38, № 8, 175A—177A (англ.)

Тушение пожаров на предприятиях целлюлозно-бумажной пром-сти сухими огнетушителями не приносит ущерба материалам и оборудованию в отличие от тушения только водой, при котором ущерб бывает весьма значительным. Рекомендовано комбинированное пожаротушение сухими огнетушителями и водой как наиболее экономичное. Приведены причины возникновения пожаров и меры их предупреждения на предприятиях целлюлозно-бумажной пром-сти. Е. Гурвич

29337. Взрывные пределы смесей этилена с кислородом при различных давлениях и температурах. Хунсман (Explosionsgrenzen von Äthylen-Sauerstoff-Mischungen bei verschiedenen Drucken und Temperaturen. Hunsmann W.), Techn. Überwachung, 1957, 9, № 8, 228—230 (нем.)

Для определения конц-ий, давления и т-ры, при которых происходит окисление этилена (до окиси), исследованы тройные системы этилен — кислород — азот, представленные в виде диаграмм. Исследование проводилось при давл. 6 *кг/см²* и т-рах от 50 до 300°. Установлено, что взрывные пределы увеличиваются с повышением т-ры и давления. Приведена схема эксперим. установки. М. Фишбейн

29338. Новый защитный затвор для ацетиленовых установок. Мюгге (Neues über Sicherheitsvorlagen bei Azetylenentwicklern. Mügge Fr.), Zbl. Arbeitsmed. und Arbeitsschutz, 1957, 7, № 10, 240—241 (нем.)

Описывается конструкция сухого защитного затвора, автоматически отключающего баллоны с ацетиленом или взрывоопасным газом, от системы, в которой возник взрыв или пожар. Испытания показали преимущества затвора перед применяемыми водяными «мокрыми» затворами, работа которых зависит от внимания обслуживающего персонала. Я. Дозорец

29339. Взрыв аммиачного компрессора. Зёльднер (Zerknall eines Ammoniak-Kompressors. Söldner), Molk- und Käser.-Ztg, 1957, 8, № 41, 1447—1448 (нем.)

Описывается случай взрыва трехцилиндрового аммиачного компрессора производительностью 50 000 *ккал/час*, происшедший при промывке системы горячей щелочью в то время, когда компрессор не работал. Расследование причин взрыва показало, что кожух кривошипного механизма и цилиндров имел раковины. Причиной взрыва послужило повышение давл. оставшегося в системе аммиака, достигшее 33 *атм* при т-ре щелочи 70°. Я. Дозорец

29340. Ионное кондиционирование. Критцингер (Iono-Klimatisation. Kritzinger H.), Kälte, 1957, 10, № 9, 326, 328, 330 (нем.)

При кондиционировании воздуха регулируется его чистота, т-ра, влажность и иногда стерильность. Однако для полного приближения к состоянию атмосферного воздуха оборотный кондиционированный воздух нуждается в ионизации, что достигается созданием электрич. поля в установках для кондиционирования. Я. Дозорец

29341. Устройство вытяжной вентиляции в гальванических и родственных им цехах. Фишлок (Fume exhaustion in the plating and allied industries. Fishlock D. J.), Electroplat. and Metal Finish, 1957, 10, № 6, 184—191 (англ.)

Освещаются вопросы применения новых материалов, в частности различных пластич. масс, для изготовления деталей вентиляционных установок в гальванич. цехах. И. Ерусалимчик

29342. Контролирование концентрации смесей паров растворителей с воздухом с помощью инфракрасных анализаторов. Симонсен, Крауч (Monitoring of solvent-air mixtures with infrared analyzers. Simonsen D. R., Crouch H. W.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 10, 1741—1743 (англ.)

Описано устройство и принцип действия термохим. анализатора, работающего по принципу теплопроводности, и анализатора, измеряющего взрывчатость смеси паров р-рителей по их относительной плотности, а также типы некоторых ИК-газоанализаторов (ИГ). Указаны пути повышения чувствительности ИГ для получения показаний в границах предела взрываемости или токсичности паров одного или нескольких органич. р-рителей. Приведена таблица показаний ИГ при определении конц-ии смесей паров 9 р-рителей в воздухе, описана техника работы на ИГ. Библ. 9 назв. Т. Соловьева

29343. Уничтожение бактерий при помощи перегретого пара. Лю Го-цзе, Ясосэ тунбао, 1956, № 11, 495—500 (кит.)

29344. Телевизионные установки для наблюдения за опасными процессами. Штёвер (Fernseh-Anlagen zur Beobachtung gefährlicher Vorgänge. Stoewer Richard U.), Explosivstoffe, 1957, 5, № 4, 80—81 (нем.)

Описаны области применения промышленных телевизионных установок для наблюдения за опасными процессами, требования, предъявляемые к ним, а также устройство и особенности промышленных телевизионных установок фирмы Сименс. К. Никонова

29345 К. Справочник по ядам. Меллан, Меллан (Dictionary of poisons. Mellan Ibert, Mellan Eleanor. Philos. Libr., 1956, 150 pp. 4.75 doll.) (англ.)

29346 К. К вопросу об исследовании силикоза. Исследование реактивности организма в среде, насыщенной промышленной пылью. Бархад (Contri-

buţii la studiul silicozei. Studiul reactivităţii organismului în mediul de muncă cu pulberi industriale. Barhad B. Bucureşti, Ed. med., 1956, 227 p., il., 7,50 lei) (рум.)

29347 К. **Техника безопасности в производстве азотной кислоты** (Norme de tehnica securităţii la fabricarea acidului azotic. Bucureşti, Ed. C. C. S., 1957, 52 p.) (рум.)

29348 К. **Техника безопасности на предприятиях содовой промышленности. Госёровский, Кубала, Сабатовский** (Bezpieczeństwo pracy w zakładach przemysłu sodowego. Gąsiorowski Stanisław, Kubala Franciczek, Sabatowski Antoni. Warszawa, Państw. Wydawn. Techn., 1956, 113,3 nlb. s., il., 4,30 zł.) (польск.)

29349 К. **Техника безопасности и пожарная охрана в химической промышленности. Ройзен И. С.** Перев. с русск. (Bezpečnostní technika a požární ochrana v chemickém průmyslu. Rojzen I. S.), Z. ruš. Praha, Práce, 1955, 493, 2 s., 50 Kčs.) (чешск.)

29350 К. **Справочник по технике безопасности в производстве растительных масел. Иванчев** (Наръчник по технике на безопасността в растително-маслената индустрия. Иванчев Цветан Д. София, Наука и изкуство, 1957, 107 стр., ил., 5.50 лв.) (болг.)

29351 Д. **Изменение верхних дыхательных путей под влиянием воздействия паров металлической ртути и их профилактика у рабочих ртутного комбината. (Клинико-экспериментальное исследование). Шапаренко Б. А.** Автореф. дисс. канд. мед. н., Сталинск. мед. ин-т, Сталино — Донбасс, 1957

29352 Д. **Экспериментальные материалы к установлению предельно допустимой концентрации дихлорэтана в атмосферном воздухе. Борисова М. К.** Автореф. дисс. канд. мед. н., Центр. ин-т усоверш. врачей, М., 1957

29353 Д. **Профессиональные поражения органа зрения в условиях химического (анилокрасочного) производства. Тартаковская А. И.** Автореф. дисс. канд. мед. н., 1-й Моск. мед. ин-т, М., 1957

29354 Д. **Техника безопасности и противопожарная техника при транспорте и хранении нефти, нефтепродуктов и газа. (Учебн. пособие для техн. и ремесл. училищ). Изд. 2-е, переработ. и доп. Черняк И. Л.**, М., Гостоптехиздат, 1957, 243 стр., илл., 6 р. 40 к.

29355 П. **Опыты по стабилизации антисептических водных растворов, содержащих двуокись хлора. Де-Гевара** (Verfahren zur Stabilisierung von chlordioxydhaltigen, antiseptischen, wäßrigen Lösungen. DeGuevara Moises L.) [Chemical Associates, Inc.]. Пат. ФРГ 961657, 11.04.57

Предлагается способ стабилизации антисептич. р-ров, содержащих двуокись хлора, путем добавления борных к-т и их солей, что способствует повышению дезинфицирующих свойств (фенольный коэф. таких р-ров в 3 и более раз выше, чем у 3%-ной йодной настойки) и уменьшению раздражающего действия р-ров. Рекомендуют следующее соотношение составных частей: тетраборат Na 15—30, хлорат K 1—10, борная к-та 15—30, перборат Na 3—10, минер. к-та 1—15, вода — до 1000 вес. ч. Антисептич. действие и стабильность р-ров могут быть повышены также путем добавления парааминобензойной, 4-амино-2-метилбензойной, 4-амино-3-пропилбензойной и др. к-т.

К. Никонова

29356 П. **Метод очистки сухих или влажных углеродсодержащих газов. Фер** (Verfahren zur Reinigung von trockenen oder feuchten kohlenstofftragenden Gasen. Fehr Karl). Пат. ФРГ 950951, 18.10.56

Предлагается метод очистки дымовых газов от сажи, двуокиси серы, летучей золы и т. д. поглощением газов р-рами галоидопроизводных углеводородов нефтяного происхождения в минер. маслах. Очистка производится в аппаратах, в которых обеспечивается достаточный контакт между р-ром и газом, создаваемый орошением, барботажем и др. методами растворения в-ва. Возможна непосредственная подача в газовый поток поглотителей в парообразном виде с дальнейшим охлаждением паро-газовой смеси и выделением содержащего поглотителя в жидком виде. Могут применяться также и другие органич. поглотители.

Я. Дозорец

29357 П. **Усовершенствование дыхательного аппарата** (Improvements relating to breathing apparatus) [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 733473, 13.07.55

Предложен автономный дыхательный аппарат (ДА) с замкнутым циклом вдыхаемого и выдыхаемого воздуха, предназначенный для работников противопожарной, горно- и газоспасательных служб. ДА отличается тем, что, кроме очистки от углекислоты и обогащения кислородом, выдыхаемый воздух подвергается в нем охлаждению до т-ры —15° и, соответственно этой т-ре, осушке. Такая обработка воздуха отнимает у носящего ДА, при умеренно напряженной работе, ~100 *ккал/час* выделяемой его телом теплоты, что повышает его работоспособность. Охлажд. воздух омывает также лицо носящего ДА, предотвращая выделение пота. Приводится подробное описание ДА. Ю. Скорецкий

29358 П. **Обработка дурнопахнущих газов двуокисью хлора. Вудуорд** (Treatment of odor containing gases with chlorine dioxide. Woodward Eric R.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2745714, 15.05.56

Способ дезодорации газов, выделяемых при переработке органич. в-в, заключается в тесном контактировании дурнопахнущих выхлопных и вентиляционных газов с потоком воды, при т-ре 32°, pH = 8—10 и содержании в воде минимум 10 ч. на млн. ClO_2. Установка для дезодорации состоит из водяного бака, из которого вода поступает под давлением в водоструйные насосы, где происходит смешивание ее с обрабатываемыми газами. ClO_2 получается при взаимодействии $NaClO_2$ с Cl_2 и также поступает в водоструйные насосы, где смешивается с газами и водой. Газовый поток после сепарации поступает с помощью вентилятора в каскадную водяную систему, куда также вводится ClO_2. Вода из системы возвращается в водяной бак, а обработанные газы удаляются в атмосферу.

Ю. Скорецкий

29359 П. **Незамерзающая огнегасящая жидкость. Граф** (Frostsicheres Feuerlöschmittel. Graf Ruprecht) [Concordia Elektrizitäts-A.-G.]. Пат. ФРГ 965184, 6.06.57

Предложена незамерзающая огнегасящая жидкость, представляющая собой водн. эмульсию галоидопроизводных углеводородов, в частности бромпроизводных, с добавкой к ним в качестве эмульгаторов производных целлюлозы, напр. гликолятцеллюлозы.

М. Фишбейн

29360 П. **Сухой порошок для тушения горящих легких и щелочных металлов. Шейхль** (Trockenlöschpulver für Leichtmetall-, insbesondere Alkalimetall-Brände. Scheichl Ludwig) [Total K. G. Foerstner & Co.]. Пат. ФРГ 964745, 29.05.57

Предлагается состав порошка для тушения горящих щел. металлов, состоящий из тонкоизмельченных и хорошо высушенных хлоридов щел. металлов или аммония с большим кол-вом формиатов, оксалатов и сукцинатов щел. металлов или аммония, способных выделять CO_2. Лучший результат дает применение

калиевых солей в кол-ве 15—30%. Средний размер частиц порошка 40 μ. Я. Дозорец

29361 П. **Сухой огнегасящий порошок.** **Рейсе** (Trockenlöschpulver. Reiss Heinrich) [Total Kommanditgesellschaft Foerstner & Co.]. Пат. ФРГ 962669, 25.04.57

Предлагается огнегасящий порошок, состоящий из 95% $(NH_4)_2SO_4$ и 5% аморфного C. Огнегасительные свойства порошка обусловливаются разложением $(NH_4)_2SO_4$ с образованием негорючей смеси газов (в %): NH_3 25, пары H_2O 13, CO_2 15, SO_2 47 — согласно р-ции $4(NH_4)_2SO_4 + 3C = 4NH_3 + 3CO_2 + 2H_2O + 4SO_2$. Я. Дозорец

29362 П. **Звукоизоляционный состав.** **Кендалл, Голар** (Sound deadening composition. Kendall Fred E., Golar Paul) [The E. F. Hauserman Co.]. Пат. США 2756159, 24.07.56

Предложен звукоизоляционный состав (ЗС) для огнестойких стальных панелей, применяемых в качестве стен, перегородок и потолков. ЗС пластичен, обладает хорошими адгезивными свойствами и наносится слоем толщиной 1,5—6 *мм* на внутренние поверхности двух смежных металлич. листов, образующих стену или перегородку (с последующей сушкой панелей). Исходными материалами для ЗС служат наполнитель, жидкое стекло, NaOH и вода. Для сохранения высоких звукоизоляционных свойств содержание в ЗС связанной влаги после сушки должно составлять 20—35% и отношение SiO_2/Na_2O 1,3/1—2,3/1. Лучшим наполнителем является вермикулит, но пригодны также пемза, асбест, стеклянное волокно и шлаковая вата. Ю. Скорецкий

См. также: Проблемы удаления радиоактивных отходов 29273, 29274. Пенный аппарат как пылеуловитель 29027

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

(Часть 2)

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев*

29363. **Металлическое ядерное горючее. Фернандес-Челлини** (Metales nucleares. Fernández Cellini Ricardo), Dyna, 1957, 32, № 6, 370—379 (исп.)

29364. **Ядерное горючее и его химическая обработка.** Нацумэ, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 7, 529—539 (японск.)

29365. **Методы обработки топлива (для ядерных реакторов) и его загрузка. Кимура**, Гэнсирёку когё, Nucl. Engng, 1957, 3, № 8, 13—17 (японск.)

29366. **Установка с радиоактивным источником для изучения химических систем. Гибсон, Пирс** (A radiation unit for the study of chemical systems. Gibson E. J., Pearce C. A. R.), Chemistry and Industry, 1957, № 20, 613—616 (англ.)

Приведены основные параметры и оборудование установки для изучения хим. процессов, протекающих под действием радиоактивного излучения. Зона облучения с радиоактивным источником Co^{60} мощностью ~100 *кюри* находится в оболочке, выложенной из бетонных блоков. Размеры зоны облучения 1,2 × 1,8 × 2,1 *м*. Установка снабжена приспособлениями для дистанционного безопасного управления и позволяет проводить облучение объектов — от маленьких образцов, заключенных в эвакуированные трубки, до сложных систем, находящихся под давлением и при повышенной т-ре, в частности в автоклаве. Л. Херсонская

29367. **Химия процесса выщелачивания урана в Южной Африке. Пинкни** (The chemistry of the uranium process in South Africa. Pinkney E. T.), S. Afric. Industr. Chemist, 1956, 10, № 11, 264—272 (англ.)

Описан химизм процесса сернокислого выщелачивания (В) U, широко применяемого в Южной Африке. Отмечена возможность В ряда руд без применения окислителей, а также рассмотрена схема «двойного выщелачивания» с использованием автоокислительных агентов. Приведены р-ции растворения компонентов руды, содержащей MnO_2, а также рассмотрено влияние вводимых в р-р добавок окиси Mn на окисление U и эффективность В. Отмечено влияние т-ры на эффективность В. Кратко описан процесс флоккуляции осадка и его фильтрации; дан типичный состав р-ра, получаемого при В руд. Рассмотрено влияние условий В на образование в-в, являющихся ядами для ионообменных смол. Отмечено, что регенерация MnO_2 эффективно осуществляется на большинстве з-дов Южной Африки. Библ. 21 назв. Л. Херсонская

29368. **Получение тетрафторидов урана и тория. Каччари, Фиццотти, Габальо, Де-Леоне** (Production des tétrafluorures d'uranium et de thorium. Cacciari Alberto, Fizzotti Carlo, Gabaglio Mario, De Leone Ruggero), Energie nucl., 1957, 1, № 1, 11—16 (франц.)

См. РЖХим, 1958, 5195. В. Левин

29369. **Испытания топливных элементов ядерных реакторов без их разрушения. Мак-Гоннагл, Мак-Лейн, Вуд** (Applications of nondestructive testing to fuel elements for nuclear reactors. McGonnagle W. J., McLain Stuart, Wood E. C.), Nondestruct. Testing, 1957, 15, № 2, 86—90 (англ.)

Описаны различные методы испытания топливных элементов (ТЭ) ядерных реакторов без их разрушения. Распределение делящегося материала внутри ТЭ и толщину оболочки определяют при помощи авторадиографии или рентгенографии. Методом изотермич. размораживания, который заключается в нагревании при помощи ВЧ-токов оболочки ТЭ, предварительно покрытой слоем аценафтена или дифенила, определяют дефекты в припое и оболочке. В местах, где делящееся в-во отстало от оболочки или имеются трещины в припое, органич. в-во плавится, указывая тем самым место дефекта. Применяют также краску, содержащую температурочувствительный люминесцентный материал, которой покрывают ТЭ. При нагревании оболочки дефектные места обнаруживаются по изменению люминесценции. Дефекты можно обнаружить также, пропуская через ТЭ ультразвуковой луч, сфокусированный спец. линзами, а также по изменению интенсивности звука и путем измерения местного электросопротивления. Герметичность оболочек и припоя проверяют, помещая покрытый маслом конец ТЭ в вакуумную камеру. Дефекты обнаруживают по появлению пузырьков газа. По другому методу ТЭ помещают в атмосферу He под давл. 3,5 *ат*, а затем переносят в вакуумную камеру. При наличии дефектов He выделяется из внутренних полостей ТЭ

и обнаруживается при помощи масс-спектрометра. Также помещают ТЭ в атмосферу He под давл. 30 *ат* и определяют места дефектов по вздутию оболочки. Описаны коррозионные испытания водяным паром в автоклаве при 70 *ат* или водой, а также испытание в атмосфере H_2 при 280—320° (при этом в местах дефектов ТЭ элемент разрушается вследствие образования гидрида U).

В. Левин

29370. **Регенерация отработанного уранового ядерного горючего при помощи расплавленных фторидов. Байерс** (Fused-fluoride processing of spent uranium fuel. Buyers Archie G.), Nucleonics, 1957, 15, № 6, 86—89 (англ.)

Исследован процесс очистки облученного U от продуктов деления и Pu посредством экстракции расплавленными UF_4 и смесью UF_4 с CaF_2 и LiF из жидкого металлич. U. Экстракция производилась в атмосфере очищ. Не в предварительно дегазированных графитовых тиглях. Экстракция Pu протекает по р-ции $^1/_3Pu + ^1/_4UF_4 = ^1/_3PuF_3 + ^1/_4U$ (K р-ции 4,8). Извлечение Pu составляло 95%. Тремя последовательными экстракциями смесью $UF_4 + CaF_2 + LiF$ извлечено ~ 99% Pu. Исследовано влияние кол-в UF_4 и добавок CaF_2 и LiF на экстракцию Pu. Продукты деления: Ce, Sr, Cs и редкие земли экстрагируются удовлетворительно (> 95%), Te и Ru — хуже. Извлечение Te происходит лучше в присутствии CaF_2 и LiF. Библ. 14 назв.

В. Левин

29371. **Новые исследования в области разделения изотопов в промышленном масштабе. Виллани** (Nuovi sviluppi della ricerca per la separazione degli isotopi su scala industriale. Villani S.), Energia nucl., 1957, 4, № 3, 187—195 (итал.)

Обзор. Библ. 6 назв.

В. Матвеев

29372. **Разделение и применение нерадиоактивных изотопов. I. Получение нерадиоактивных изотопов с помощью дистилляции. Крелль** (Trennung und Anwendung stabiler Isotope. I. Mitt. Gewinnung stabiler Isotope als Destillationsproblem. Krell Erich), Chem. Technik, 1957, 9, № 6, 333—340 (нем.)

Отмечены ценные преимущества нерадиоактивных изотопов D, ^{18}O, ^{13}C и ^{37}Cl и указаны основные области их применения; описана техника разделения этих изотопов дистилляционным методом в лабор. и полупроизводственных условиях.

Р. Артым

29373. **Получение чистого безводного фтористого циркония. Декроли, Титга, Жерар** (Préparation du fluorure de zirconium anhydre pur. Decroly C., Tytgat D., Gérard J.), Energie nucl., 1957, 1, № 3, 155—160 (франц.)

Смешивают 95,5%-ный ZrO_2 с $NH_4F \cdot HF$. Смесь нагревают 8 час. при 175—200° в расположенных одна над другой графитовых лодочках, помещенных в печь. Полученный $(NH_4)_3ZrF_7$ разлагают в вакуумной печи при 500° на ZrF_4 и NH_4F; последний возгоняется и осаждается на охлаждаемом водой конденсаторе, помещенном в верхней части печи. Процесс длится 8 час., давл. $10—50 \cdot 10^{-3}$ *мм* рт. ст. ZrF_4 очищают возгонкой в вакууме при 700° и давл. $1—0{,}1 \cdot 10^{-3}$ *мм* рт. ст. При этом смесь ZrO_2 переходит в $ZrOF_2$, который не возгоняется. Выход ZrF_4 95% от взятого ZrO_2. Внутренняя поверхность реакционных аппаратов выложена графитом, который очень стоек по отношению к ZrF_4.

Ю. Михайленко

29374. **Графит для атомных реакторов. Фунасака.** Катаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 7, 540—545 (японск.)

29375. **Применение газообразного трехфтористого бора для контроля работы реактора. Коли** (Using boron-trifluoride gas for reactor control. Cawley W. E.), Nucleonics, 1955, 13, № 8, 30—33 (англ.)

Описана простая система управления испытательного реактора Хэндфорд-305 с применением BF_3 в качестве поглотителя нейтронов. BF_3 помещен в управляющей трубке из Al диам. 9,5 *мм*, соединенной Al-трубкой с сильфоном. Изменение давления BF_3 позволяет осуществить точную регулировку реактивности. При длительной работе с BF_3 на более мощных реакторах (напр., $2 \cdot 10^{13}$ *н/см² сек*) становится заметным влияние р-ции: $B^{10}F_3 + {}_0n^1 \rightarrow 3F + B^{11*} \rightarrow (3F) + He^4 + Li^7$, в результате которой давление в системе возрастает, но конц-ия B^{10} уменьшается; изменение последней легко контролируется посредством измерения числа нейтронов, прошедших через газ. Отработанный газ перед выпуском в атмосферу разлагается водой в сосудах из нержавеющей стали.

В. Шацкий

29376 П. **Способ извлечения и очистки урана и ванадия. Бейлс, Лонг** (Uranium-vanadium recovery and purification process. Bailes Richard H., Long Ray S.) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2756123, 24.07.56

Для раздельного выделения U и V из кислых р-ров, в частности фосфатных, используемых в произ-ве удобрений, р-р обрабатывают сильным окисляющим и комплексообразующим агентом ($KMnO_4$, MnO_2, H_2O_2, $NaClO_3$), переводя U и V соответственно в комплексные анионы уранил-фосфата и анионы 5-валентного V. Затем р-р контактируют с сильно основной (типа четвертичных аминов) анионитной смолой, сорбируя на ней анионы V, U и частично — фосфаты. Для удаления со смолы фосфатов ее обрабатывают р-ром Na_2SO_4. Затем адсорбированный на смоле V селективно восстанавливают до V^{4+} газообразным SO_2 или р-ром $FeSO_4$. Десорбцию катиона V^{4+} производят водн. р-рами H_2SO_4 и $FeSO_4$, этот процесс может осуществляться одновременно с восстановлением. Повышение т-ры до 60° увеличивает эффективность десорбции. Элюат представляет собой чистый р-р V. Чистый р-р U получают, десорбируя его со смолы, после V, разб. (< 3 н.) р-рами HCl, NaCl или солянокислого амина. Во 2-м варианте фосфат-ионы десорбируют ~ 5 *M* NaCl, переводя одновременно уранил-фосфат в хлоридный комплекс, который затем десорбируют водой с получением чистого р-ра уранил-хлорида. После удаления U восстанавливают и десорбируют V. Так как насыщение смолы U происходит значительно быстрее, чем V, в практике возможно осуществление нескольких последовательных циклов адсорбции с десорбцией только одного U, пока смола полностью не насытится V. Адсорбция V на смоле и его десорбция могут быть осуществлены в серии колонок; при этом, если в первую из колонок подается для десорбции водн. р-р H_2SO_3, то в следующую за ней — р-р, вытекающий из 1-й колонки после его ресатурации SO_2.

Л. Херсонская

29377 П. **Соединения урана и способы их применения. Спиглер** (Uranium products and methods of using. Spiegler Louis) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2759789, 21.08.56

Патентуют способ получения из UO_4 растворимых перекисных соединений U. Кек, содержащий 56—67 вес.%. $UO_4 \cdot 2H_2O$ и загрязненный ~ 0,6—0,9% F (в виде смешанного фторида Mg и U), обрабатывают при 60—90° 10—20-кратным по весу кол-вом водн. р-ра карбоната (бикарбоната или смеси карбоната с бикарбонатом) щел. металла или аммония. Растворение ведут при pH 7,6—10,8 (7,6—10,5). В частности, рекомендуется применение р-ра Na_2CO_3 (pH 8,5—9,0; т-ра 65—75°), взятого в таком кол-ве, чтобы на каждый *г-атом* U приходилось 4—5 *г-атомов* Na. При раство-

рении $UO_4 \cdot 2H_2O$ образуется смешанная соль типа $UO_2(MCO_3)_x(OM)_{4-x}$ (М — любой щел. металл или NH_4, $x = 3$—4). Р-р этой соли отделяют фильтрованием или декантацией от нерастворимого осадка фторидов. Фильтрат подкисляют до pH 2—5 при 30—65°, вновь осаждая из р-ра $UO_4 \cdot 2H_2O$. Процесс получения описанной соли может применяться с целью очистки $UO_4 \cdot 2H_2O$ от F-содержащих соединений, так как осадки содержат лишь 0,15—0,05% F. Л. Херсонская

29378 П. **Получение двойных фторидов щелочного металла и циркония или графния. Уэйнер** (Preparation of alkali metal double fluorides of zirconium and hafnium. Wainer Eugene) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2743162, 24.04.56

Двойные фториды получают по р-ции между средним или основным сульфатом Zr или Hf (I), свободным от Fe, F-содержащим в-вом (CaF_2 или фторсиликаты щел. металлов) (II), солью щел.-зем. металла ($CaCO_3$) (III) и солью соответствующего щел. металла (сульфаты, карбонаты, фториды) (IV). При применении в качестве II CaF_2 отпадает необходимость в добавках III; при введении фторсиликатов отпадает необходимость в добавках IV. При проведении р-ции мокрым путем I растворяют или суспендируют в воде и к р-ру или суспензии при перемешивании добавляют остальные тонкоизмельченные (—325 меш) компоненты р-ции, смесь выдерживают 1—3 часа при т-ре кипения. Если в качестве II применяют фторсиликат, I вначале кипятят с ним ~1 час, непрерывно перемешивая, и лишь затем прибавляют другие реагенты. После отделения сульфатного осадка из р-ра выкристаллизовывают двойной фторид. Все процессы проводят в слабокислой среде. При другом варианте сухую или пастообразную шихту, содержащую указанные в-ва, прокаливают в течение ~1 часа при 500—600°, после чего обрабатывают водой. Из р-ра выделяют конечный продукт. Реагенты, применяемые в этом случае, должны быть устойчивыми при т-рах до 600°. При любом варианте F-ион в реакционной смеси должен присутствовать в избытке. Л. Херсонская

29379 П. **Способ получения очень чистого элементарного бора. Хаг** (Verfahren zur Herstellung von sehr reinem elementarem Bor. Haag Heinz) [Hermann C. Starck A.-G.]. Пат. ФРГ 957299, 31.01.57

Усовершенствован способ получения чистого В (РЖХим, 1956, 58653). Технич. В после хим. очистки помещают в виде свободной засыпки или небольших спрессованных таблеток в высоковакуумную печь. Рафинировку осуществляют при т-рах от 1350 до 2000° в вакууме $< 10^{-2}$ (10^{-4}) *мм* рт. ст. После этого В дополнительно обрабатывают горячей чистой HF (к-та) при ~100°, промывают водой и сушат в вакууме. В зависимости от качества исходного продукта получают В 98—100%-ной чистоты. Л. Херсонская

29380 П. **Способ производства карбида бора, содержащего алюминий, и изделий из этого материала. Лоу** (Process of making boron carbide containing aluminum, and producst thereof. Lowe Edwin C.) [Norton Co.]. Пат. США 2746133, 22.05.56

Предлагается материал на основе карбида В (I), который содержит $\leqslant 2\%$ Al_2O_3, 2—5% Al (не считая Al в виде Al_2O_3) и $\leqslant 1\%$ примесей. К I, имеющему состав, средний между B_3C_3 и B_5C_4, прибавляют 10—20% порошкообразного Al, содержащего $\leqslant 15\%$ Al_2O_3 и $\leqslant 1\%$ примесей. Материал перемешивают и смесь в графитовой матрице помещают в печь сопротивления, выполненную по пат. США № 2123158. Поддерживая давление в матрице ~35 *кг/см²*, поднимают т-ру до 1800—1900°. Полученный твердый материал измельчают и подвергают мокрому размолу в течение 20—30 час. в шаровой мельнице до крупности $\leqslant 15$ μ. При этом из материала удаляется гидролизующийся карбид Al. Остающийся материал дополнительно промывают, сушат и анализируют на содержание Al. Если содержание Al превышает 2—5%, материал смешивают с I, свободным от Al; в противном случае — приготовляют по описанному выше способу материал, содержащий > 5% Al, и смешивают в определенном соотношении обе партии. Готовую смесь необходимого состава помещают в матрицу и при давл. $\geqslant 105$ *кг/см²* нагревают до 1850—2325°. В полученных плотных изделиях Al распределен абсолютно равномерно, твердость изделия превышает 9 (по Моосу), а временное сопротивление 3010 *кг/см²*. Л. Херсонская

ЭЛЕМЕНТЫ. ОКИСЛЫ. МИНЕРАЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ. ОСНОВАНИЯ. СОЛИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

Серная кислота, сера и ее соединения

29381. **Общее описание оборудования системы Петерсена для получения серной кислоты.Ояма** Кэмикару эндзиниярингу, Chem. Engng, 1957, 2, № 4, 317—320 (японск.)

29382. **Метод получения стопроцентного сернистого газа окислением пирита. Малин К. М.,** Бюл. цветн. металлургии, 1957, № 18, 23—24

SO_2 получают окислением пирита с помощью Fe_2O_3 (РЖХим, 1958, 8575). Дана схема установки производительностью 60 *т/сутки*. Окисление пирита проводят в реакторе в псевдоожиженном слое, создаваемом циркулирующей SO_2. По выходе из реактора SO_2 проходит циклон и электрофильтр; затем часть его направляют на использование, а другую — возвращают в реактор. Огарок (Fe_3O_4) из верхней части псевдоожиженного слоя по переточным трубам поступает в нижнюю (под решетку) конич. часть реактора — бункер-затвор. Далее огарок с помощью нагретого воздуха подается по пневмотранспортной трубе (где окисляется в Fe_2O_3) в циклон, из которого возвращается в реактор. Газы из циклона проходят теплообменник, электрофильтр и выбрасываются в атмосферу. Часть огарка, соответствующая поступающему FeS_2, отводится из реактора или циклона. Г. Рабинович

29383. **Исследование окисления сульфидных руд. 2. Обжиг сульфида цинка. Камэда, Эдзима** (Kameda Mitsuo, Ejima Tatsuhiko), Нихон когё кайси, J. Mining Inst. Japan, 1955, 71, № 808, 23—28 (японск.; рез. англ.)

29384. **Перспективы применения барботажа и метода кипящего слоя в контактном производстве серной кислоты. Кузьминых И. Н.,** Тр. совещания по металлургии цинка, 1954. М., Металлургиздат, 1956, 80—92

Рассмотрено: применение барботажного абсорбера для поглощения SO_3; взамен абсорбера с 3 колпачковыми тарелками (РЖХим, 1956, 43736) предложен абсорбер с 2 ситчатыми тарелками «провального» типа, орошаемыми сверху, и с холодильниками-змеевиками, расположенными на тарелках (приведена схема). Характеризуется применение барботажных колонн для промывки и охлаждения обжиговых газов. Рассмотрено применение барботажа для охлаждения оборотных промывных к-т воздухом (с первоначальной отдувкой крепкого SO_2). Приведен процесс окисления SO_2 в псевдоожиженном слое. Даны предварительные результаты опытов по применению барботажного абсорбера для поглощения SO_2 и контактированию SO_2 в псевдоожиженном слое. Библ. 8 назв. Г. Рабинович

29385 П. **Производство контактной серной кислоты.** Хори, Японск. пат. 2662, 11.04.56

За счет уменьшения коэф. окисления SO_2 в SO_3 повышают скорость прохождения SO_2 через контактный аппарат, затем газ пропускают через башню для поглощения SO_3. Неокислившийся SO_2, содержащийся в газе, отходящем из поглотительной башни, поглощают в присутствии воды основными солями Ca, $CaCO_3$, $CaSO_3$ и т. п. Полученный $Ca(HSO_3)_2$ и $CaSO_3$ вновь окисляют до гипса, кроме того $Ca(HSO_3)_2$ и $CaSO_3$ взаимодействуют между собой в присутствии воды с образованием гипса и свободной S. Таким образом, за счет кажущегося уменьшения коэф. использования сырья в результате уменьшения коэф. превращения SO_2 в SO_3 на первом этапе произ-ва и за счет увеличения конц-ии H_2SO_3 в отходящих газах резко сокращаются потери сырья и увеличивается выход H_2SO_4.
В. Зломанов

29386 П. **Стабилизация растворов надсерной кислоты.** Гринспан, Мак-Келлар (Stabilisierung von Peroxymonschwefelsäurelösungen. Greenspan Frank Philip, Mac Kellar Donald Gordon) [Food Machinery and Chemical Corporation]. Пат. ФРГ 958290, 14.02.57

Стабилизация р-ров надсерной к-ты различной конц-ии (напр. 10—43%) осуществляется прибавлением к ней дипиколиновой к-ты (I) в кол-ве 0,0005—0,1% (0,025—0,075%) или растворимых солей I.
Л. Херсонская

См. также: Получение серы при переработке нефти 30169

Азотная промышленность

29387. **Фиксация атмосферного азота с помощью электрических разрядов.** Агладзе Р. И., Бабицкий Г. Б., Тр. Ин-та металла и горн. дела. АН ГрузССР, 1957, 8, 223—250

29388. **О материальном расчете предкатализа в производстве аммиака.** Бондарь А. Г., Миргородский В. Т., Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1957, 20, 174—185

29389. **Синтез аммиака.** Ким Ен Хо, Тэхак синмун, 1956, 3 июля, № 9, 3 (кор.)

29390. **Применение кинетики синтеза аммиака в технологических расчетах.** Темкин М. И., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 2, 219—223

Проведено интегрирование ур-ния кинетики р-ции синтеза NH_3 в проточной системе. Предложена приближенная ф-ла для облегчения вычислений. Постоянная *k* (характеризующая активность катализатора) вычисленная из данных заводской практики для начального периода работы катализатора, несколько меньше величины *k*, полученной в лабор. опытах; это объясняется диффузионным торможением процесса в заводских условиях и приближенным характером расчета. Зная величину *k*, можно найти содержание NH_3 на выходе из колонны синтеза при изменении условий работы. Библ. 15 назв.
Г. Рабинович

29391. **О влиянии промоторов на удельную активность железных катализаторов синтеза аммиака.** Кузнецов Л. Д., Лачинов С. С., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 2, 269—270

Проведено испытание активности 4-х образцов катализаторов на проточно-циркуляционной установке при загрузке по 2 *мл* катализатора зернением 1,0—1,5 *мм* (вес 1 *мл* восстановленного катализатора 2 *г*). Опыты проводились при 450°, давл. 300 *ат*, объемной скорости 7500—60 000. Образцы катализатора после определения активности были запассивированы в токе азота с 0,3% O_2 и определена их поверхность. Исследования показывают различную уд. активность у образцов катализатора различного исходного хим. состава.
Н. Ширяева

29392. **Синтез синильной кислоты с псевдоожиженным катализатором.** Накагава, Кагаку когё, 1956, 7, № 9, 29—33 (японск.)

29393. **Синтез синильной кислоты из природного газа.** Сасаки, Кагаку когё, 1956, 7, прилож. № 1, 160—167 (японск.)

Обзор. Библ. 26 назв.
В. Матвеев

29394 П. **Получение синильной кислоты из цианистого кальция.** Ямакава, Таку, Ядзу [Ибигава дэнки когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4029, 14.06.55 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 18, 14216 (англ.)]

1 ч. $Ca(CN)_2$ растворяют в 5 ч. воды и отфильтровывают твердый остаток. К р-ру добавляют 0,82 ч. 50%-ной H_2SO_4 (до pH 3,0) и дистиллируют HCN. Выход 98%.
Г. Рабинович

Содовая промышленность

29395. **Содовая промышленность и сырая [поваренная] соль.** Уэмура (Uemura Shiro), Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1957, 10, № 9, 480—484 (японск.)

29396. **Об установке компании Мицубиси для регенерации соды.** Йосинага, Сэйси когю, J. Paper Mills Ind., 1957, 6, № 3, 55—58 (японск.)

29397 С. **Натрий двууглекислый технический** (Uhličitan sodný kyselý technický). Чехосл. стандарт, ČSN № 653112: 1957 (чешск.)

29398 С. **Сода для производства поташа** (Soda potašárenská). Чехосл. стандарт ČSN № 653114: 1957 (чешск.)

Остальные элементы, окислы, минеральные кислоты, основания, соли

29399. **Обзор производства солей в Европе и США.** Мицуи, Нихон сио-гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci. Japan, 1957, 11, № 2, 73—74 (японск.)

29400. **Изучение процесса выщелачивания бардяной золы.** Кузнецова Т. И., Павлова К. Л., Тр. Гос. н.-и. ин-та хим. пром-сти, 1956, вып. 4, 61—68

Бардяная зола содержит 40—50% K_2CO_3, поэтому она служит сырьем для получения поташа. Процесс выщелачивания является первой стадией переработки бардяной золы. Выщелачивание проводят в стальных цилиндрич. аппаратах с механич. перемешиванием при 70—80° в течение 3 час. Емкость аппарата ~15 *м³*. Кол-во воды по отношению к золе составляет 3 : 1. Зола не должна содержать частиц размером более 25—40 *мм*. Во время заводских испытаний переработано 200 *т* золы.
Н. Ширяева

29401. **Некоторые вопросы технологического режима карбидной печи.** Солюс С. Г., Хим. пром-сть, 1957, № 6, 371—373

29402. **Контроль качества карбида кальция.** Огуро, Хёдзюнка, Standardization, 1957, 10, № 7, 482—487 (японск.)

29403. **Разделение различных элементов и галлия. II. Разделение галлия и железа анионообменной смолой в растворе соляной кислоты.** Аояги, Нагоя когё гидзюцу сикэнсё хококу, Repts Govt Industr. Res. Inst., Nagoya, 1956, 5, № 1, 28—31, 3 (японск.; рез. англ.)

29404. **Номограмма для определения плотности разбавленных водных растворов фосфорной кислоты.** Дейвис (Nomograph for density of dilute aqueous phosphoric acids. Davis D. S.), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 2, 94 (англ.)

29405. Сырая аммиачная вода как растворитель сульфидных минералов сурьмы и мышьяка. Агладзе Р. И., Гаприндашвили В. Н., Мзареулишвили Н. В., Тр. Ин-та металла и горн. дела. АН ГрузССР, 1957, 8, 141—146

29406. Определение упругости сернистого ангидрида при взаимодействии сульфида и окисла сурьмы. Плетнев Н. Ф., Смирнов В. И., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 58, 153—158

Описан статич. метод приближенного определения равновесия при р-ции летучих в-в. Определены равновесные упругости P_{SO_2} при р-ции Sb_2O_3 с Sb_2S_3. При стехиометрич. соотношении реагентов и т-рах 800—1100° зависимость P_{SO_2} от т-ры выражается ур-нием $\lg P_{SO_2}am = -9233{,}6/T + 6{,}8791$. При нестехиометрич. соотношении реагентов P_{SO_2} несколько меньше, чем при стехиометрическом. Г. Рабинович

29407. Карбонизация щелочно-сульфидных растворов сурьмы. Агладзе Р. И., Гаприндашвили В. Н., Басманова С. Н. Тр. Ин-та металла и горн. дела АН ГрузССР, 1957, 8, 147—153

29408. Использование щелочно-сульфидных растворов сурьмы, полученных выщелачиванием сурьмяной руды раствором сернистого натрия. Агладзе Р. И., Ярославская М. А., Гаприндашвили В. Н. Тр. ин-та металла и горн. дела. АН ГрузССР, 1957, 8, 117—126

29409 С. Гидрофосфат натрия (Fosforečnan sodný střední sušený). Чехосл. стандарт, ČSN № 684638; 1957 (чешск.)

Стандарт на Na_2HPO_4, «чистый». В. Матвеев

29410 С. Тиосульфат натрия безводный для типографии. (Thiosíran sodný sušený pro fotografii). Чехосл. стандарт, ČSN № 653119: 1956 (чешск.)

стандарт на $Na_2S_2O_3$ для черно-белой фотографии. В. Матвеев

29411 С. Натрий уксуснокислый технический [$CH_3COONa \cdot 3H_2O$] (Octan sodný technický). Чехосл. стандарт, ČSN № 653139; 1957 (чешск.)

29412 С. Поташ кальцинированный технический (Potaš kalcinovaná technická).Чехосл. стандарт, ČSN № 652577: 1957 (чешск.)

29413 С. Калий двууглекислый технический (Uhličitan draselný kuselý technický). Чехосл. стандарт, ČSN № 652521: 1957 (чешск.)

29414 С. Медь азотнокислая (Dusičnan měďnatý). Чехосл. стандарт, ČSN № 684432: 1957 (чешск.)

Стандарт на $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ «чистую» и «чистую для анализа». В. Елинек

29415 С. Аммоний роданистый (Rhodanid amonný krystalický). Чехосл. стандарт, ČSN № 686620: 1957 (чешск.)

Стандарт на NH_4CNS, «чистый» и «чистый для анализа».

29416 С. Цинк уксуснокислый (Octan zinečnatý). Чехосл. стандарт, ČSN № 684432: 1957 (чешск.)

Стандарт на $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ «чистый» и «чистый для анализа». В. Елинек

29417 С. Барий кремнефтористый (Fluorokřemičitan barnatý). Чехосл. стандарт, ČSN № 684576: 1957 (чешск.)

Стандарт на $BaSiF_6$ «чистый» и «чистый» для анализа. В. Матвеев

29418 С. Кислота борная (Kyselina boritá). Чехосл. стандарт, ČSN № 685008, 1957 (чешск.)

Стандарт на H_3BO_3 «чистую» и «чистую для анализа». В. Елинек

29419 С. Окись алюминия для хроматографии (Kysličník hlinitý pro chromatografii). Чехосл. стандарт, ČSN № 685131: 1957 (чешск.)

29420 С. Гидроокись висмута (Hydroxyd vizmutitý). Чехосл. стандарт, ČSN № 684733: 1957 (чешск.)

Стандарт на $BiO(OH)$, «чистый» и «чистый для анализа». В. Матвеев

29421 С. Висмут углекислый основной (Uhličitan vizmutitý zásaditý). Чехосл. стандарт, ČSN № 685583: 1957 (чешск.)

Стандарт на $2[(BiO)_2CO_3] \cdot H_2O$, «чистый» и «чистый для анализа». В. Матвеев

29422 С. Висмут сернокислый основной (Síran vizmutitý zásaditý). Чехосл. стандарт, ČSN № 685416: 1957 (чешск.)

Стандарт на $(BiO)_2SO_4$, «чистый» и «чистый для анализа». В. Матвеев

29423 С. Висмут хлористый (Chlorid vizmutitý). Чехосл. стандарт, ČSN № 684820: 1957 (чешск.)

Стандарт на $BiCl_3$ «чистый» и «чистый для анализа». В. Елинек

29424 С. Хлорокись висмутита (Oxychlorid vizmutitý). Чехосл. стандарт, ČSN № 685218: 1957 (чешск.)

Стандарт на $BiOCl$, «чистый» и «чистый для анализа». В. Матвеев

29425 П. Очистка перекиси водорода. Пьеротти, Килер, Эванс, Винсент (Purification of hydrogen peroxide. Pierotti Gino J., Keeler William R., Evans Roy J., Vincent Robert E.) [Shell Development Co.]. Пат. США, 2749291, 05.06.56

Предложен непрерывный метод очистки водн. р-ров H_2O_2, полученных при частичном окислении низших вторичных алифатич. спиртов (НАС). Эти р-ры содержат: НАС, в частности изопропиловый спирт (~ 40—90 вес.%), соответствующие низшие алифатич. карбонильные соединения (НАКС), в частности ацетон, и органич. перекисные продукты (от 1% от веса H_2O_2 до кол-ва, равного кол-ву H_2O_2) различной летучести и устойчивости. Исходный р-р (1—12 и до 20 вес. % H_2O_2) подвергают фракционированной дистилляции в 1-й дистилляционной зоне (ДЗ), получая при этом в дистилляте (Д) водн. р-р НАС и НАКС и в кубовом остатке (КО) — 20—35%-ный водн. р-р H_2O_2 с 2—10% органич. примесей (ОП). Дистилляцию ведут при давл. 200—700 *мм* рт. ст. и т-ре в кубе ~95—105°. КО подвергается частичному испарению в 1-й испарительной зоне (ИЗ) при давл. 100—250 *мм* рт. ст. Остаток после испарения содержит 50—65 вес.% H_2O_2. Пары из ИЗ (H_2O, H_2O_2 и относительно летучие ОП) ректифицируют во 2-й ДЗ. Здесь в Д уходит H_2O и летучие ОП. Часть Д может возвращаться обратно в ИЗ КО 2-й ДЗ содержит водн. р-р H_2O_2 с менее летучими ОП. Ректификационная система 2-й ДЗ эквивалентна 2—7 теоретич. тарелкам; флегмовое число 0,05—0,20. Разрежение во 2-й ДЗ обычно такое же, как и в ИЗ. КО из 2-й ДЗ подается в 1-ю десорбционную зону, где противотоком пропускается водяной пар (давл. 300—600 *мм* рт. ст.). Кол-во последнего обычно соответствует 50—100% от кол-ва входящего р-ра. Остатки ОП удаляются вместе с водяным паром без заметных потерь H_2O_2. Получаемый здесь водн. р-р H_2O_2 практически свободен от примесей. Пары, выходящие из 1-й десорбционной зоны, подаются во 2-ю десорбционную зону противотоком к подаваемому туда же жидкому остатку из 1-й ИЗ. (Пары 1-й десорбционной зоны могут возвращаться частично или полностью в 1-ю ИЗ). Из 2-й десорбционной зоны пары (H_2O, H_2O_2, летучие ОП) возвращаются в 1-ю ИЗ, а водн. р-р нелетучих ОП выводится из цикла. Чистый р-р H_2O_2, поступающий из 1-й десорбционной зоны, частично испаряется во 2-й ИЗ. Жидкость из 2-й ИЗ (65—80%-ная H_2O_2) возвращается для очистки в 1-ю ИЗ. (Этот р-р или часть его может подаваться во 2-ю десорбционную зону). Пары из 2-й

ИЗ поступают в 3-ю ДЗ. Здесь при ректификации в кубовом остатке получается чистая 80—95%-ная H_2O_2. Легкая фракция 3-й ДЗ — водяные пары. При получении 30—50%-ной H_2O_2 2-я ИЗ и 3-я ДЗ исключаются. Режим испарения и ректификации в ИЗ и 2-й ДЗ выбирается таким, чтобы кубовый остаток из ДЗ имел конц-ию H_2O_2 на 5—30% выше, чем требуется получить в конечном продукте. Десорбция в 1-й десорбционной зоне осуществляется дистил. водой (15—50 вес. % от кол-ва р-ра, входящего в десорбционную зону), подаваемой в верхнюю часть десорбционной зоны, и водяным паром, поступающим в нижнюю часть. Готовый продукт получают из 1-й десорбционной зоны. В упрощенной схеме готовый продукт (50—65%-ная H_2O_2) выводится непосредственно из ИЗ в виде жидкой кубовой фракции. Такая неполностью очищ. H_2O_2 пригодна для целей промышленного синтеза. Схема включает только одну десорбционную зону, из которой выходит чистый р-р H_2O_2. Пары из десорбционной зоны поступают непосредственно в ИЗ.

Л. Херсонская

29426 П. Способ получения соединения пербората, отщепляющего при растворении кислород. Бретшнейдер (Verfahren zur Herstellung einer beim Lösen gasförmigen Sauerstoff abspaltenden Perboraxverbindung. Bretschneider Günther) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 958737, 21.02.57

Перборат получают упариванием водн. р-ров $Na_2B_4O_7$ и H_2O_2, после чего продукт таблетируют прессованием. При нагревании таблеток пербората в интервале 50—180° (напр., 5 час. при 60° или 0,5 часа при 100—110°) образуются соединения типа $[a(Na_2B_4O_{11} \cdot xH_2O + b(Na_2B_4O_7) \cdot O_4 + c(Na_2B_4O_7) + d(H_2O_2)]$, где a, b, c, d, x — являются переменными коэф. Нагревание рекомендуется вести при пониженном давлении, предпочтительно < 50 *мм* рт. ст., в токе инертного газа, напр. нагретого сырого воздуха. Кол-во активного кислорода, выделяющегося при растворении таких соединений, зависит от т-ры и продолжительности нагревания.

Л. Херсонская

29427 П. Фторированные пирофосфаты щелочных и щелочно-земельных металлов и способ их получения. Мосс (Fluorinated dialkali-alkaline earth pyrophosphates and method of producing same. Moss Henry V.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2749278, 5.06.56

Новый очищающий и полирующий F-содержащий состав, является основой для приготовления зубного порошка или пасты, представляет собой фторированный пирофосфат щел., щел.-зем. металлов (I). Кол-во I в составе зубного порошка 90—99%; зубная паста состоит из 40—60% I, глицерина, воды и других в-в. Предлагаемый I является слаборастворимой комплексной солью, в которой равномерно распределен F. Получают I, смешивая при 85—95° в воде растворимый фторид щел. металла (NaF, KF, NH_4F), пирофосфат щел. металла и растворимую соль щел.-зем. металла (хлориды, лактаты, ацетаты Ca или Mg). Полученную суспензию фильтруют; осадок отмывают от щел. солей и сушат при 85°. Рекомендуются фторированные: Na_2-Ca-пирофосфат (исходные продукты: NaF, $Na_4P_2O_7$, соль Ca), K_2-Ca-пирофосфат (исходные продукты: KF, $K_4P_2O_7$ и соль Ca), Na_2-Mg-пирофосфат и K_2-Mg-пирофосфат. Исходные реагенты, в частности фториды, берут в таком кол-ве, чтобы содержание химически связанного F в I составляло ~1—5 вес. % (2—3,5). При получении Na_2-Ca-пирофосфата рекомендуется такое соотношение реагирующих в-в, чтобы готовый продукт содержал 2,9 вес. % F. Соль Ca берется в 0—200%-ном (10—20) избытке от теоретически необходимого для получения I.

Л. Херсонская

29428 П. Способ получения карбида кальция в шахтной печи. (Procédé de préparation de carbure de calcium dans un four à cuve) [Stamicarbon N. V.]. Франц. пат. 1114493, 12.04.56

Сжигают кокс в нижней части шахтной печи, применяя кислородное дутье. При этом т-ра зоны сгорания поднимается до 2200—3000°. В верхнюю часть печи загружают смесь CaO и уголь, из которой в зоне сгорания получают CaC_2. Кол-во взятого CaO должно быть в избытке против необходимого для р-ции $CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO$. Расплав CaC_2 выводят из нижней части печи. Приведена схема печи.

Ю. Михайленко

29429 П. Способ получения галогенидов алюминия. Джонсон (Method of making aluminum halides. Johnson Clare Peter, Jr). Пат. США 2750257, 12.06.56

Смесь тонкоизмельченных, безводн. (не содержащих SiO_2) AlF_3 и хлорида щел. зем. металла (Mg или Ca) нагревают до т-ры, превышающей т-ру испарения $AlCl_3$, (800—1000°). Образующиеся при этом пары $AlCl_3$ конденсируют, получая чистый не содержащий F продукт. Вместо хлоридов Mg и Ca могут быть взяты йодиды или бромиды; при этом получают соответствующие галогениды Al. Способ прост и позволяет получать из обычного сырья продукты высокой чистоты с хорошим выходом.

Л. Херсонская

29430 П. Разливка высокотитанистого шлака. Хатч (Casting of titanium slag concentrate. Hatch Gerald G.) [Quebec Iron and Titanium Corp.]. Пат. США 2749667, 12.06.56

При медленном охлаждении (О) высокотитанистого шлака (Ш), полученного при восстановлении ильменита и содержащего ~ 60% окислов Ti (в пересчете на TiO_2) и ~ 2—20% окислов Fe (в пересчете на Fe), часть Ti переходит в плохо растворимую рутильную форму. Быстрое О ведет к образованию мелких кристаллов $FeTiO_3$, также неполностью растворяющихся в H_2SO_4. Предлагается способ разливки, ведущий к получению легко вскрываемого к-той шлака. При т-ре ≥1500° Ш выливают в изложницу (И), вмещающую ~1 *т* Ш, и вместе с И охлаждают до полного затвердевания. Защита от окружающей атмосферы при О осуществляется стенками И или брызгами охлаждающей воды. Затвердевшую массу удаляют из И и охлаждают до нормальной т-ры, поддерживая т-ру поверхности Ш ~ 300°, в течение времени, достаточного для О внутренней части массы Ш до т-ры поверхности Ш (≤ 300°). Затвердевшая масса перед О может быть разбита на отдельные куски: О производится за счет радиации, либо с помощью разбрызгиваемой воды. В другом варианте расплавленный Ш выдерживают в И до образования на его поверхности прочной корки, после чего Ш удаляют из И и охлаждают брызгами воды (либо погружают в воду), соблюдая вышеописанный режим. Таким образом может производиться разливка и О многотонных (напр. 4- или 6-тонных) порций шлака.

Л. Херсонская

29431 П. Экстрагирование германия. Камада, Мураи, Котака, Накагава, Кубо [Мицубиси киндзоку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2956, 20.04.56

Отработанный электролит после электролитич. рафинирования Zn и содержащий Ge (незначительное кол-во) обрабатывают в присутствии H_2SO_3 кислыми р-рами, затем экстрагируют из них Ge. Метод может быть применен также для экстрагирования Ge из различных шламов с высоким выходом Ge и экономически эффективен. Пример. В экстрактор емк. 250 *л*, футерованный изнутри Pb и оборудованный мешалкой, помещают 54 *кг* полученного после электролитич. рафинирования Zn электролита состава (в %): Fe 2,76, As 4,62, Sb 0,25, Zn 22,34, Ca 13,51 Ge 0,013 и 150 *л* води.

р-ра 1 н. H_2SO_4. Т-ра р-ра 70°. Через р-р при перемешивании в течение 2 час. при 70° пропускают SO_2 и экстрагируют Ge. Выход Ge в р-р 6,52 *г* или 93%. pH р-ра после экстрагирования 2,5. Выход в р-р других компонентов из электролита 48%. Затем к экстракту добавляют H_2SO_4, доводят pH до 2 и добавляют дубильную к-ту, из расчета 50 вес. ч. дубильной к-ты на 1 ч. содержащегося в экстракте Ge, и осаждают Ge. Чистота осажденного Ge 98%. К осадку добавляют HCl (к-та), р-р дистиллируют и получают $GeCl_4$, который подвергают гидролизу, фильтруют, сушат и прокаливают. Получают 5,88 *г* GeO_2 или 84% от общего содержания его в отработанном электролите.

В. Зломанов

29432 П. **Концентрирование фосфатных руд.** Хоустон, Бретитт (Concentration of phosphate ores. Houston Wesley M., Breathitt Harvie W., Jr) [Minerals & Chemicals Corp. of America]. Пат. США 2744625, 8.05.56

Фосфатную руду обрабатывают анионоактивными реагентами (NaOH, жирные к-ты, дизельное топливо), суспендируют в воде и подвергают пенной флотации. С пеной извлекается грубый фосфатный концентрат (ФК), содержащий часть силикатной породы. Силикатный осадок из флотационных машин идет в отходы. Во 2-й стадии обработки грубый ФК, суспендированный в кислом водн. р-ре (обычно сернокислотном с pH ~3), флотируют вторично. В пену при этом извлекается богатый ФК с низким (~4%) содержанием нерастворимого в-ва, который присоединяется к готовому продукту. Осадок в машинах представляет собой богатый фосфатом (Ф) промежуточный ФК. Этот материал на 3-й стадии обработки сушат (~110°) и при ~100° подвергают электростатич. сепарации (ЭС), получая богатый Ф готовый продукт и отходы силикатной породы. По 2-му варианту процесса ведется 2-стадийная ЭС. На 1-й стадии получают грубый концентрат и отходы, которые в свою очередь, вторично подвергаются ЭС. Из грубого концентрата выделяют готовый продукт и промежуточную фракцию; из отходов — также промежуточную фракцию и идущую в отвал силикатную породу. Обе промежуточные фракции возвращаются в цикл первичной ЭС. Метод позволяет при снижении затрат на оборудование и упрощение процесса получить богатый ФК с высоким извлечением в него Ф из руды.

Л. Херсонская

29433 П. **Способ получения порошков металлов восстановлением в псевдоожиженном слое.** Драпо, Холстед (Process of preparing metal powders by a fluo-solid reduction process. Drapeau Joseph E., Jr, Halsted Richard J.) [The Glidden Co.]. Пат. США 2758021, 7.08.56

Восстанавливаемые окислы (О) металлов (М), в частности Fe или Cu, тонко измельчают и в длинной вертикальной камере приводят в состояние псевдоожиженного слоя (ПС) с помощью потока газа — восстановителя (напр., H_2). О нагревают в ПС до т-ры, ниже точки плавления соответствующего М, благодаря чему М выделяется в порошкообразной форме. Нарушение состояния ПС, вызванное появлением восстановленного М, предотвращается добавкой в среднем ~1% тонкоизмельченного жароупорного материала (костяная зола, графит, CaF_2, NaF, MgO и т. п.), образующего пленку на поверхности металлич. частиц. При получении смешанных порошков (П) сплавов к O Fe добавляют, в частности, 10 вес.% ZnO и SnO, которые одновременно предотвращают нарушение ПС. Кол-во О должно быть таким, чтобы в восстанавливаемой массе их конц-ия все время была $\geqslant 1\%$ (от веса O Fe). Рекомендуется вводить O Zn и Sn перед началом процесса восстановления. В случае получения П Fe-Zn восстановление должны проводить при 540—650°. При получении П Fe-Sn вначале восстанавливают Fe при 540—650°, а затем Sn при 650—760°. Восстановленную массу удаляют из реакционной камеры, охлаждают, после чего от металлич. П отделяют невосстановленные O Sn или Zn. Продукт практически не содержит O Fe. Аналогичным образом могут быть получены порошкообразные сплавы Cu с Zn и Sn.

Л. Херсонская

УДОБРЕНИЯ

Редактор *И. Л. Гофман*

29434. **Нитрат аммония и удобрения на его основе.** Гринслейд (Ammonium nitrate and related fertilisers. Greenslade L. S.), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 12, 664—666 (англ.)

Дан историч. обзор способов произ-ва NH_4NO_3 и удобрений на его основе. Библ. 8 назв. Г. Рабинович

29435. **Получение гранул известково-аммиачной селитры при помощи центробежной форсунки.** Син-Бен-Дон, Торочешников Н. С., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 405—412

Приведены результаты опытов по разбрызгиванию плава известково-аммиачной селитры (ИС) с помощью форсунки, установленной в заводской грануляционной башне с направлением факела плава снизу вверх. Изменяли конц-ию плава NH_4NO_3 (94—96%), т-ру плава ИС (120—145°), весовое соотношение NH_4NO_3 : $CaCO_3$ (50 : 50; 60 : 40; 70 : 30), давление (1—5 *ат*) и диаметр сопел. Определяли диаметр и высоту факела, гранулометрич. состав и влажность продукта и производительность форсунки. Показано, что для получения гранулированной ИС необходима башня общей высотой 12—15 *м* с форсункой, установленной на 5—6 *м* ниже свода башни; оптимальная т-ра плава 130—145°, давл. 3—4 *ат*. Часть гранул имеет неправильную форму; образуется некоторое кол-во мелочи (< 1 *мм*). Для получения быстро застывающих твердых гранул большое значение имеют конструкция форсунки и диаметр сопла. Рассмотрена применительно к разбрызгиванию плава ИС гидродинамич. теория центробежной форсунки и установлены отклонения практич. данных от теоретических. Г. Рабинович

29436. **Применение NH_3 в жесткой воде для ирригации.** Джордан (NH_3 irrigation application in hard water. Jordan Frank E.), Agric. Ammonia News, 1957, 7, № 5, 33—34 (англ.)

Для предупреждения осаждения солей Ca и Mg из жесткой воды в ирригационную систему перед подачей NH_3 вводят Na-полифосфат в твердом виде или в р-ре в кол-ве, зависящем от жесткости воды.

Г. Рабинович

29437. **Агрономические свойства фосфоритов Кутаисского (С. Годосани) месторождения.** Беридзе А. Е., Тр. Груз. с.-х. ин-та, 1957, **44**, 57—70 (груз.; рез. русск.)

Кутаисские фосфориты содержат P_2O_5 общей 10—11%, из них 36—45% в лимоннорастворимой форме. Вегетационные и полевые опыты показали высокую эффективность этих фосфоритов. Библ. 20 назв.

Е. Брундус

29438. **Работа нового гранулятора на заводе компании Fertilizer Manufacturing Cooperative [в Балтиморе, США].** Спилман (Operation of a new granulator at Fertilizer Manufacturing Cooperative. Spillman Albert), Agric. Chemicals, 1957, 12, № 6, 42—44, 113—114 (англ.)

Приведены схема и описание непрерывно действующей установки для гранулирования смешанных удобрений, состоящей из оборудования для дозирования

и смешения, аммонизатора TVA, гранулятора Сакета «Звезда», сушилки, холодильника, грохота и др. Гранулятор самоочищается при помощи 15 тяжелых стальных шаров, находящихся в кол-ве 3 шт. в каждой секции между кожухом гранулятора и корпусами лотков и ударяющих в последние при вращении. 5-месячный опыт эксплуатации гранулятора «Звезда» показал, что в нем по сравнению с обычным гранулятором получаются гранулы более однородного размера и повышается выход продукта; при гранулировании добавляется меньше воды, сушилка и холодильник работают эффективнее и расход топлива на сушку уменьшается. Е. Бруцкус

29439 К. **Развитие химии и химической технологии фосфорных удобрений. Вольфкович С. И.** Перевод с русск. (Rozwój chemii i technologii chmicznej nawozów fosforowych. Wolfkowicz S. I. Tłum. z. ros. Warszawa, Taruńskie Zakł. Nawozów Fosforowych. Inst. Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosfor., 1957, 34 s.) польск.)

29440 К. **Азотнокислотная переработка фосфатов.** Набиев М. Н., Ташкент, АН УзССР, 1957, 450 стр., илл., 21 р. 60 к.

29441 Д. **Влияние магниевых соединений на физико-химические свойства простого и аммонизированного суперфосфата из фосфоритов Каратау. Вишнякова А. А.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т химии АН УзССР, Ташкент, 1957

29442 П. **Способ получения мочевины в форме сферических гранул для применения главным образом в качестве удобрения. Гийе, Сикар** (Procédé de granulation d'urée sous forme de perles destinées principalement à l'usage agricole. Guillet Robert, Sicart André) [Office National Industriel de l'Azote]. Франц. пат. 1125099, 23.10.56

Для предупреждения образования биурета и получения сферич. гранул мочевину гранулируют при следующих условиях: водн. р-р ее концентрируют (до 94—97%) быстро при возможно более низкой т-ре; т-ру конц. р-ра, поступающего в центробежный распылитель, поддерживают постоянной (до т-ры <120—122°); гранулирование происходит при падении в камере, ашне и т. п. и охлаждении противотоком воздуха (до т-ры ~70—80°); гранулы сушат (при т-ре ≤80°) до влажности <0,8%, а затем опудривают или покрывают обычно применяемыми в-вами. Примерный гранулометрич. состав продукта: 34% >2 *мм*, 57% 1,5—2 *мм*. Г. Рабинович

29443 П. **Способ получения нитрата аммония. Фойгт, Лурц** (Verfahren zur Herstellung von Ammonnitrat. Voigt Arthur, Lurz Clemens) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 966142, 11.07.57

Нейтр-цию HNO_3 аммиаком проводят под давлением без циркуляции р-ра при т-ре кипения в 2 ступени: в 1-й реактор, который может работать при произвольном давлении, наполненный р-ром NH_4NO_3, снизу подают NH_3, а сверху — подогретую, напр. до 60°, 44%-ную HNO_3 (при 1 *ати* т-ры в реакторе: внизу 108°, в средней части 116°, вверху 126°); выходящая из верхней части 1-го реактора смесь р-ра NH_4NO_3, NH_3, HNO_3 и H_2O-пара поступает непрерывно для окончательной нейтр-ции в удлиненный 2-й реактор, представляющий собой сифон или змеевик, а из него в пароотделитель, откуда снизу отводится р-р NH_4NO_3 (57,5%-ный), а пар направляется через каплеуловитель на использование. Приведена схема. Г. Рабинович

29444 П. **Способ получения медленно действующих азотных удобрений. Шмальфельд, Фольмер** (Verfahren zur Herstellung von langsam wirkenden Stickstoffdüngemitteln. Schmalfeldt Hans, Vollmer Wilhelm) [Gewerkschaft Victor]. Пат. ФРГ 964603, 23.05.57

Мочевину смешивают с водн. р-ром альдегида, предпочтительно HCHO и с растительным в-вом, образующим гумус, напр. с торфом, бурым углем или древесными опилками, предпочтительно высушенным и измельченным и взятым в таком кол-ве, чтобы после нагревания при 80—100° и механич. обработки получался порошковидный, зернистый или гранулированный продукт. В случае необходимости гранулы можно высушить. Тонкоизмельченный продукт можно смешать: а) с азотными или другими удобрениями; б) с мочевиной или ее р-ром и с измельченным и высушенным торфом, а затем удалить часть воды нагреванием при т-ре > 100°, спрессовать полученную массу и после охлаждения измельчить ее. Пример. 18 вес. ч. мочевины растворяют в 22,5 ч. 40%-ного р-ра HCHO при 35° и смешивают с 6,5 ч. воздушно-сухого торфа (влажность 12%). Смесь нагревают до 80°, причем происходит р-ция конденсации и т-ра повышается, а затем нагревают до т-ры ~110° при перемешивании; при этом происходит гранулирование. Продукт содержит N общего 29%, водорастворимого 0,9%. Г. Рабинович

29445 П. **Фосфорные удобрения, полученные нагреванием фосфатов алюминия и кальция** (Engrais phosphatés obtenus par calcination de phosphates d'alumine calcareux) [Chemische Werke Albert]. Франц. пат. 1125940, 12.11.56

Природный Al-Ca-фосфат перед или во время нагревания обрабатывают к-той в виде водн. р-ра или газообразной в кол-ве, достаточном для образования Ca-соли соответствующей к-ты, в результате чего вся P_2O_5 связывается с Al и находится в продукте в цитратнорастворимой форме (ЦФ). Примеры: 1) 100 *кг* сенегальского фосфата (СФ), содержащего (в %): P_2O_5 28,8, Al_2O_3 32,7, Fe_2O_3 7,8, CaO 7,6, SiO_2 2,2, F 0,6, H_2O и п. п. п. 19,5, смешивают с 20 *кг* конц. H_2SO_4. Охлажд. и затвердевшую массу измельчают, а затем нагревают при 400—600° во вращающейся печи; продукт содержит P_2O_5 общей 31,8%, ЦФ 29,9%; 2) Смесь СФ (100 *кг*) с 45%-ной HNO_3 (50 *кг*) нагревают при 200—300°; для предупреждения разложения образующегося $Ca(NO_3)_2$ пропускают NO_2; из полученной массы можно выщелочить водой $CO(NO_3)_2$, нагреть оставшийся Al-фосфат до красного каления и получить продукт с содержанием 98% P_2O_5 в ЦФ. Аналогичные результаты получают при нагревании СФ с SO_2 или окислами N. После нагревания Al-Ca-фосфата с HCl-газом при 400°, выщелачивания из массы $CaCl_2$ и сушки можно получить продукт, содержащий (в %): P_2O_5 общей 31,2, ЦФ 30,3 CaO <1. Е. Бруцкус

29446 П. **Усовершенствование производства фосфорно-азотных удобрений** (Perfectionnement à la fabrication des engrais complexes phospho-azotés) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey]. Франц. пат. 1127449, 17.12.56

В пульпу, полученную разложением природного фосфата HNO_3 (одной или в смеси с другими к-тами) с последующей аммонизацией, перед или во время смешения с ретуром и (или) другими твердыми в-вами (напр., KCl) для лучшего перемешивания и получения однородной массы пропускают мельчайшие пузырьки газа (CO_2, воздух) или добавляют в-ва, выделяющие газ при р-ции с компонентами пульпы, напр. $CaCO_3$, в кол-ве 0,7—1,2% от веса готового продукта или $MgCO_3$. Объем газа должен быть в ~3 раза больше объема пульпы. Это мероприятие повышает производительность сушилки (почти вдвое) и последующего оборудования и улучшает физ. свойства продукта. Е. Бруцкус

29447 П. Удобрения для садоводства и земледелия (Engrais pour exploitations horticoles et agricoles) [Pintsch Bamag A.-G.]. Франц. пат. 1125259, 29.10.56

Для повышения содержания N к обычным удобрениям (кроме обладающих основными свойствами) добавляют меламин. Примеры: 1) при смешении 15% меламина, 50% суперфосфата и 35% KCl получают удобрение 10-12-19,5; 2) при смешении 50% NH_4NO_3 и 50% меламина — удобрение, содержащее 49,5% N. Е. Бруцкус

29448 П. Способ получения удобрения. Шмальфельдт, Фольмер (Verfahren zur Herstellung eines Düngemittels. Schmalfeldt Hans, Vollmer Wilhelm) [Gewerkschaft Victor]. Пат. ФРГ 964602, 23.05.57

Кристаллическую мочевину смешивают с тонкоизмельченным торфом или другим в-вом, образующим гумус, взятым в кол-ве, необходимом для снижения содержания N в конечном продукте до заданного. Смесь прессуют при т-ре > 120°, предпочтительно при 135—140°, под давл. 2—4 *кг/см²*, а затем измельчают до желательного размера. Можно также смешать 75—80%-ный р-р мочевины с торфом, нагревать и прессовать смесь при 135—140° до полного испарения воды или при более низкой т-ре, оставляя в смеси кол-во воды, соответствующее содержанию ее в воздушно-сухом торфе. Полученные удобрения улучшают также структуру почвы. Г. Рабинович

29449 П. Способ получения удобрений (Verfahren zur Herstellung von Düngemitteln) [Ferdinand Metzler]. Швейц. пат. 305731, 15.02.56

Микроэлементы (МЭ) в виде окисей, карбонатов или др. соединений в кол-ве до 1% (0,001—0,1%) смешивают с носителем — глиной в присутствии воды, смесь формуют, сушат, прокаливают при 1100—1200° и измельчают. При малом содержании CaO и MgO в глине добавляют 5—10% доломита. МЭ, смешанные в таком виде с обычными удобрениями, не выщелачиваются из почвы водой и действуют эффективнее МЭ, внесенных в почву в виде растворимых соединений. Е. Бруцкус

29450 П. Полное удобрение, содержащее магний. Кейтель, Ян-Хельд (Magnesiumhaltiger Volldünger. Keitel Hellmuth, Jahn-Held Wilhelm), [Wintershall A.-G.]. Пат. ФРГ 961627, 1.04.57

В дополнение к пат. ФРГ 939814 (РЖХим, 1957, 54938) патентуется полное удобрение, содержащее усвояемую MgO и > 55% питательных в-в и отличающееся повышенным содержанием MgO — от 3 до 8,3%, что возможно при наличии в продукте NH_4NO_3 в качестве N-компонента. Е. Бруцкус

29451 П. Получение кусковой магнезиальной извести. Кейтель, Ян-Хельд, Браун (Verfahren zur Herstellung von stückigem Magnesiakalk. Keitel Hellmuth, Jahn-Heid Wilhelm, Braun Otto) [Wintershall A.-G.]. Пат. ФРГ 958199, 21.03.57

Кусковую магнезиальную известь получают из обожженного доломита, р-ра горькой соли и кизерита, смешивая их в таких отношениях, что в конечном продукте вся вода р-ра связывается химически. Для образования кусковой структуры решающим является порядок введения реагентов: к 1 вес. ч. обожженного доломита прибавляют 1 объем р-ра, содержащего в 1 *л* 350 *г* $MgSO_4$, а затем такое кол-во кизерита, которое необходимо для установления весового соотношения MgO : CaO = 1 : 1. В частности, к 0,5 *т* доломита, содержащего 64% CaO и 29% MgO, прибавляют 0,52 *м³* р-ра $MgSO_4$ указанной конц-ии и, после того, как т-ра снизится до 40—50°, 0,39 *т* $MgSO_4 \cdot H_2O$. Образующийся кусковой продукт содержит ~24% CaO и MgO и является прекрасным удобрением. Л. Херсонская

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Редакторы *В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

29452 П. Люминесцентные лампы. Дохерти, Сарджант (Fluorescent lamps. Doherty M. T., Sergeant G.) [Siemens Electric Lamps & Supplies, Ltd]. Англ. пат. 727392, 30.03.55

Для улучшения цветопередачи люминесцентных ламп низкого давления с парами Hg для люминесцентного покрытия применяют смесь светящегося галофосфата кальция (ГФК) (англ. пат. № 592675) и германата магния (ГМ) (> 10%) с красным свечением (см. РЖХим, 1958, 15134). Для получения дневного света смешивают 100 вес. ч. ГФК с белым свечением, 20 вес. ч. ГФК с голубым свечением и 20 вес. ч. ГМ. Для тепло-белого света смешивают 100 вес. ч. ГФК с тепло-белым свечением с 30 или 50 вес. ч. ГМ. Часть Ge может быть заменена Ti или Zr. Б. Гугель

29453 П. Способ активации монокристаллов сульфида кадмия, применяющихся в фотоэлементах. Вильке (Verfahren zur Aktivierung in lichtelektrischen Zellen Verwendung findender Kadmiumsulfid-Einkristalle. Wilke Klaus-Thomas). Пат. ГДР, 11830, 8.08.56

Активированные Cu, Ag, As, Al, Sn и Fe монокристаллы CdS получают путем совместной сублимации CdS и сульфида активирующего металла (АМ) в атмосфере $H_2 — H_2S$. Под активированием монокристаллов подразумевается внедрение в кристаллич. решетку основного кристалла малых кол-в (10^{-3}—10^{-6} вес.%) посторонних в-в, главным образом, тяжелых металлов. Из водн. р-ра, содержащего растворимые соединения Cd и АМ, с помощью $Na_2S_2O_3$ осаждают смесь сульфидов Cd и АМ, которая идет на сублимацию. Оптимальным является соотношение: 128 *г* CdS и 250 *г* $Na_2S_2O_3$ на 500 *мл* бидистиллата. Описанный метод позволяет ввести в CdS $3,5 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-6}$ вес. % Cu и $5 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-6}$ вес. % Ag. Сульфид АМ может быть прибавлен к CdS непосредственно перед сублимацией. Л. Херсонская

ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

29454. Распределение загрязняющих металлов на крекирующих катализаторах. Мак-Эвой, Милликен, Милс (Distribution of metal contaminants on cracking catalysts. McEvoy J. E., Milliken T. H., Mills G. A.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 5, 865—868 (англ.)

Металлические загрязнения, в частности V и Ni, попадающие при крекинге из нефтепродуктов на частицы катализатора (К), существенно снижают его селективность. В связи с этим проведено исследование распределения этих загрязнений по объему гранул (Г) синтетич. алюмо-силикатных шарообразной формы и таблетированных природных глинистых К. Удаление большей или меньшей части материала с поверхности Г К после крекинга производили в специально сконструированной аппаратуре. Опытами установлено, что с увеличением кол-ва материала, удаленного с поверхности Г, кол-во металлич. загрязнений на К непрерывно уменьшается. Снятие с поверхности Г (после лабор. парофазного крекинга) 5 вес. % материала вело к удалению из К 25—35% загрязнений. После жидкостно-парафазного крекинга в промышленных условиях снятие с поверхности Г такого же кол-ва материала обеспечивало очистку К

от 40—60% металлич. загрязнений. После жидкостно-парофазного крекинга на 4 *мм* таблетках К в поверхностном слое глубиной 35 μ содержалось ~ 30% всех загрязняющих металлов. На таблетках (4 *мм*) стандартного К при крекинге до гудрона слой такой же глубины содержал 44 вес. % всего Ni и 58% V. В 100-μ слое содержится ~90% всех загрязнений. С увеличением размеров Г К возрастают возможности для удаления с их поверхности загрязняющих примесей. Библ. 6 назв.
Л. Херсонская

29455. **Отбеливающие глины, их природа и обработка. Франц** (Genesi della terra decolorante. Franz Werner), Chimica, 1956, **32**, № 8, 329—330 (итал.)

29456. **Получение активированного угля из виноградной лозы. Кокеч, Пырву** (Studiul obţinerii cărbunelui activ din coarde de viţă de vie. Cocheci V., Pîrvu I.), Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR. Baza Timişoara. Ser. ştiinţe chem., 1956, **3**, № 1-2, 113—120 (рум.; рез. русск., франц.)

Изучено влияние т-ры, времени активирования, вторичного активирования и промывочного агента на степень активности угля, полученного из виноградной лозы. На основе построенных изотерм адсорбции были определены ее константы. Лабор. опытами установлено, что уголь с оптимальными качествами получается при двукратном активировании в течение 7 час. при 800°. Последующая промывка угля 2 н. HCl (к-та) обеспечивает ему высокую обесцвечивающую способность при миним. времени обесцвечивания. Отсутствие токсичных в-в в активированном угле делает возможным его применение в пищевой и фармацевтич. пром-сти. Приведены основные характеристики получаемого угля.
Я. Матлис

29457 П. **Катализатор из микросфероидального силикагеля и метод его производства. Ашли, Джейгер** (Microspheroidal silica gel catalyst and method of manufacture. Ashley Kenneth D., Jaeger Alphons O.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 519627, 20.12.55

Микросфероидальный силикагель (I), активированный Al_2O_3 или MgO, обладающий высокой поверхностной активностью и адсорбционной способностью (при содержании щел. металла ($<0{,}1\%$ Na_2O) и состоящий из твердых пористых гранул I, размеры которых >40 (80) меш, получают подкислением и перемешиванием водн. р-ра щел. силиката. Полученную пульпу непрерывно пропускают через сито. Дают осадку созреть при слабом перемешивании, далее осадок фильтруют, промывают и впрыскивают его в виде водн. пульпы в поток горячих газов с т-рой $\geqslant 315°$, при этом содержание H_2O в I становится $<30\%$. Содержание активирующих добавок — Al_2O_3 и MgO в I составляет $<8{,}8\%$.
В. Шацкий

29458 П. **Способ получения солей гидроксиламмония. Йоккерс, Майер, Винтерсбергер** (Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen. Jockers Kurt, Maier Hermann, Wintersberger Karl) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 956038, 10.01.57

Способ получения солей гидроксиламмония ($[NH_3OH]X$, где X — анион), восстановлением NO водородом в кислой среде отличается тем, что для повышения выхода р-цию проводят на Pt-катализаторе, содержащем элементы 5-й главной и (или) 6-й главной групп периодич. системы с ат. в. больше 31. Эти элементы можно добавлять: а) к катализатору (при его приготовлении) в виде соединений, восстанавливаемых в элементы при восстановлении NO, в кол-ве 5—15 ат. % (считая на Pt), предпочтительно в виде 3-валентных соединений 5-й главной группы или 2-х- и (или) 4-валентных соединений 6-й главной группы; б) к суспензии катализатора в реакционной среде в кол-ве 3—5 ат.% (считая на Pt). Приведены примеры приготовления катализаторов и их испытаний.
Г. Рабинович

29459 П. **Метод предварительной обработки катализаторов гидроформинга. Ворхис, Смит** (Method of pretreating hyroforming catalysts. Voorhies Alexis, Jr, Smith Warren M.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2752288, 26.06.56

Патентуется улучшение в непрерывном процессе гидроформинга сырых нефтей, содержащих S, в котором катализатор (К) (окисел Mo, нанесенный на активированную Al_2O_3 или шпинель $ZnO \cdot Al_2O_3$) поддерживается во взвешенном состоянии в форме порошка в реакционной зоне (РЗ), а также и в зоне регенерации (ЗР). К из РЗ отбирается, регенерируется в ЗР и вновь поступает в РЗ. В обоих зонах поддерживается повышенное давление (0,7—35 *ат*, лучше 3,5—17,5 *ат*). Во время р-ции на К откладываются соединения S (I) и отложения C. Улучшение заключается в удалении I из регенерированного К обработкой его газом в псевдоожиженном слое в зоне предварительной обработки в течение 1—60 мин. (5—15) при 480—650° и давлении того же порядка, что в РЗ и ЗР. Газ содержит водяной пар или N_2 и меньшую часть H_2, парц. давление последнего достаточно, чтобы удалить I из регенерированного К (0,35—1,05 *ат*).
В. Шацкий

29460 П. **Регенерация катализаторов** (Regeneration of catalysts) [The Britich Petroleum Co. Ltd]. Австрал. пат. 166350, 5.01.56

Для регенерации катализатора, состоящего из F и окислов Co и Mo на активной Al_2O_3, его контактируют с паром при т-ре, достаточно высокой для образования HF. Полученные газы пропускаются через массу катализатора, приготовленного на основе Al_2O_3, но не содержащего F или содержащего недостаточно F (ниже оптимального кол-ва). Т-ра должна быть достаточно низкой, чтобы HF из газов регенерации поглощался массой катализатора. Поглощение продолжается до получения необходимого содержания F.
М. Павловский

29461 П. **Способ получения активного геля окиси алюминия. Хартман, Шольц** (Verfahren zur Herstellung von aktivem Tonerde-Gel. Hartmann Helmut, Scholtz Georg). Пат. ФРГ 953699, 6.12.56

Дополнение к пат. РЖХим, 1958, 1915. Р-р алюмината, в котором мол. соотношение между Na_2O и $Al_2O_3 < 1{,}2$ и содержание $Al_2O_3 < 12$ *г/л* (оптимально 8 *г/л*), обрабатывают газообразным CO_2. Осаждение ведут в течение 60 мин. при т-ре ниже 15° (предпочтительно при 10—15°), Перед введением CO_2 к р-ру добавляют рассчитанное кол-во к-ты или нейтр. соли тяжелого металла, образующей гидроокись, и снижают таким образом отношение Na_2O/Al_2O_3 до ~1,05. Для предотвращения старения полученный гель обрабатывают к-той или подходящей солью металла 2-й группы периодич. системы, доводя pH до нейтр. Осадок отделяют от р-ра фильтрованием, промывают и смешивают с поверхностно- или каучуко-активными в-вами (смачивающими агентами или ускорителями). Сушку ведут при т-ре $< 70°$ (предпочтительно при 40°) и пониженном давл. (700—740 *мм* рт. ст.) до содержания влаги в продукте $\geqslant 40\%$.
Л. Херсонская

29462 П. **Способ получения гидрозолей кремнезема. Кимберлин** (Process for the manufacture of silica hydrosols. Kimberlin Charles N., Jr.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2726216, 6.12.55

Водный р-р силиката щел. металла (Na) смешивают с большим избытком к-ты, предпочтительно H_2SO_3, до

рН 2—5 (< 4). Смесь, содержащую SiO_2-гидрозоль (ГЗ), сульфитбисульфит Na и избыток к-ты, пропускают через катионит, при этом почти полностью удаляются Na-ионы. Затем из ГЗ удаляют H_2SO_3 продуванием воздуха или инертного газа. Выделяющийся SO_2 улавливают циркулирующим р-ром, содержащим силикат-Na и ГЗ; часть этого р-ра направляют обратно в начало процесса. Способ позволяет получать ГЗ, содержащие до 15% SiO_2 и < 0,1% Na_2O (считая на сухое в-во) без выделения SiO_2-геля на катионите. Для регенерации катионит промывают р-ром H_2SO_4 или HCl. Приведена схема. Г. Рабинович

29463 П. **Способ увеличения концентрации метастабильного золя кремневой кислоты. Айлер** (Process for increasing the concentration of a metastable silica sol. Iler Ralph K.) [E. I. du Pont da Nemours and Co.]. Пат. США 2727008, 13.12.55

Для увеличения конц-ии метастабильного золя SiO_2, содержащего частицы < 4 *мμ* в диаметре и имеющего конц-ию SiO_2 <4%, золь при т-ре <60° смешивают (при энергичном перемешивании для мгновенного достижения гомогенности р-ра) с р-ром силиката щел. металла (напр., Na_2SiO_3), имеющим конц-ию ~10—36 вес%. Кол-во р-ра силиката таково, чтобы получить конц-ию щел. металла в смеси < 0,4 н. Затем удаляют ионы щел. металла пропусканием смеси через катионнообменник в Н-форме, причем элюант имеет рН < 4. Повторяют процесс, используя выходящий из катионнообменника р-р в качестве исходного золя, пока конц-ия SiO_2 в элюате не достигнет 10—20%. В. Шацкий

29464 П. **Способ получения активированного угля** (Procédé de production de charbon actif) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1117024, 15.05.56

Для образования на поверхности угля групп СООН (способных к ионному обмену), связанных с углеродным скелетом, 500 *г* медицинского угля помещают в цилиндрич. сосуд, в который вводят 20%-ный р-р NaOH до полного покрытия угля. Затем в течение 20 час. в нижнюю часть цилиндра вводят Cl_2 и 20%-ный NaOH. Избыток р-ра (содержащий Cl^-O) выливается из верхней части сосуда. Общий расход щелочи 3 *л*. Обработанный уголь промывают водой и избытком 1 н. HCl; 1 *г* полученного сухого угля содержит 1,95 *мг* эквивалентов кислотных остатков. Ю. Михайленко

29465 П. **Способ понижения адсорбционной способности активированого угля по отношению к водяному пару** (Verfahren, um die Wasserdampfadsoptionsfahigkeit von Aktivkohle herabzusetzen) [Drägerwerk, Heinr, & Bernh. Dräger]. Пат. ФРГ 952797, 22.11.56

При адсорбции примесей из влажных газов (напр., в защитных дыхательных масках) активированный уголь (АУ) быстро насыщается водяным паром и его адсорбционная способность резко снижается. Для предотвращения этого предлагается АУ предварительно обрабатывать гидрофобными в-вами (напр., маслами или жирами). В 1 *л* воды добавляют 10 *г* машинного масла и смесь интенсивно перемешивают в течение 1 часа до получения эмульсии. Затем 1 *кг* АУ опрыскивают этой эмульсией или опускают в нее, после чего дают жидкости стечь, размещают АУ в плоской посуде слоем толщиной 1 *см* и полностью высушивают при т-ре ~120°. А. Ровинский

29466 П. **Регенерация отработанного активированного угля, содержащего диатомовую землю. Мицуи, Имото.** Японск. пат. 2464, 4.04.56

Отработанный активированный уголь (АУ), применяемый для рафинирования сахара, обычно содержит (в %): инфузорной земли 20, которая добавляется к углю для улучшения его фильтрационных свойств, углерода 20, воды 60 и других нерастворимых неорганич. в-в 0,1—0,3. При регенерации отработанного АУ вначале удаляют путем отмучивания или флотации большую часть диатомовой земли. Затем к углю добавляют в шестикратном кол-ве (по отношению к углю) 5%-ный р-р NaOH и все это в течение 5 час. кипятят при 100° и нормальном давлении, растворяя и удаляя остатки диатомовой земли. После этого уголь нейтрализуют, промывая водой, и добавляют в шестикратном кол-ве (к весу угля) 3%-ную H_2SO_4, затем 1 час кипятят при 100° и полностью удаляют содержащиеся в угле окись Fe и MgO и большую часть Al_2O_3. Затем уголь промывают теплой водой и при помощи центрифуги удаляют из него до 70% воды. После этого в угле остаются еще частично Al_2O_3, SiO_2 и некоторые другие примеси, поэтому к углю добавляют (до 3%) HNO_3 и продувают сквозь уголь газ SiF_4 или обрабатывают уголь водн. р-ром SiF_4 при 60°. SiF_4 вступает в р-цию с водой, содержащейся в угле, и образует HF по р-ции: $SiF_4 + 3H_2O \rightarrow 4HF + H_2SiO_3$. HF воздействует на оставшийся еще в угле SiO_2 и последний удаляется из угля в виде SiF_4. Затем уголь тщательно промывают водой пока рН р-ра не станет равным 6. Воду удаляют центрифугированием. В. Зломанов

См. также: Катализаторы: йод 29710; нефтеперерабатывающей пром-сти 30158; гидрирования полисахаридов 30310

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор *М. М. Мельникова*

29467. **Распределение тока в щели и цилиндрическом отверстии при одновременной работе внешней плоской поверхности катода. Каданер Л. И.** Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 9, 2085—2092 (рез. англ.)

Рассматривается решение задачи о распределении тока в щели (двухмерная задача) и круговом цилиндрич. отверстии (трехмерная задача) при одновременной работе внешней плоской поверхности катода с учетом катодной поляризации. Показано, что относительное распределение тока в щели и цилиндрич. отверстии практически не зависит от межэлектродного расстояния. З. Соловьева

29468. **Рост неровных осадков на катоде. Хориути** (Growth of uneven deposit on cathode. Horiuchi Toshio B.), Proc. Fujihara Mem. Fac. Engng Keio Univ., 1956, 9, № 32, 21—32 (англ.)

Изучен механизм осаждения порошков и образования дендритных и ветвистых осадков методом микроскопич. наблюдения за поверхностью катода и снятия поляризационных кривых при постоянном катодном потенциале при электроосаждении Cu из сернокислых р-ров. Установлено 4 вида электролитич. осадков: а) сцепляющиеся осадки с хорошо развитыми кристаллич. гранями; б) сцепляющиеся осадки с тонким зерном; в) большие дендриты и г) порошки или тонкие дендриты. При образовании сцепляющихся осадков с хорошо развитыми гранями существует пропорциональность между поляризацией и силой тока, а при образовании мелкозернистого сцепляющегося осадка — пропорциональность между поляризацией и логарифмом силы тока. Когда потенциал становится отрицательнее равновесного H_2-электрода, на катоде осаждаются тонкие дендриты, не блестящие и другого цвета. При уменьшении потенциала рост порошка прекращается и опять осаждаются ветвистые блестящие осадки. При осаждении Ag из азотнокислых р-ров также обнаруживаются 4 типа осадков, хотя рост нитей заметнее, чем дендритов, причем нити растут так быстро, что измерить потенциал

на них невозможно. Установлено, что логарифм размера зерна порошка пропорционален логарифму потенциала, причем наклон кривой этой зависимости меняется (излом) при потенциале, равном 0 (по H_2-шкале). Высказывается мнение, что для контроля размера зерна порошка достаточно контролировать величину катодного потенциала. Микроскопич. наблюдением установлено, что возникновение несцепляющихся осадков (дендритов, порошка) происходит только тогда, когда в диффузионном слое происходит заметное обеднение ионами металла. Высказывается мнение, что катодная поляризация, измеренная при образовании дендритов, является главным образом концентрационной поляризацией. Механизм образования дендритных осадков объясняется как результат обеднения прикатодного слоя ионами металла и увеличения различия между скоростью осаждения на выступах и впадинах поверхности катода, обусловливающего преимущественный рост в глубь р-ра.

З. Соловьева

29469. **Расчет сглаживания при электрохимической полировке металлов. Кричмар С. И.** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 7, 1593—1599 (рез. англ.)

Приводится расчет сглаживания неровностей поверхности металлов при электрохим. полировке по поляризационному механизму и под влиянием местной кривизны профиля. Исходя из полученных ф-л и результатов их проверки для случая электрополировки Cu, показано, что поляризационный механизм сглаживания имеет место при сравнительно больших размерах неровностей (напр., при $H \geqslant 5\ \mu$ и $a \geqslant 10\ \mu$, где H — высота выступа, a — ширина его основания). Влияние локальной кривизны микропрофиля на процесс сглаживания проявляется при $H = 1\ \mu$ и $H/a \geqslant 1$

П. Щиголев

29470. **Метод полировки алмазными пастами. Зидшлаг** (Die DP-Poliermethode. Siedschlag), Metalloberfläche, 1957, 11, № 10, 338—339 (нем.)

Метод полировки алмазными пастами различной дисперсности отличается высоким качеством, быстротой и дешевизной, удобен для получения шлифов для металлографич. исследований. Полировка может производиться на любом полировальном станке, свободном от толчков и вибрации, со скоростью до 250 об/мин.

Л. Хилькевич

29471. **Об обезжиривании и травлении поверхности металлов перед нанесением на них металлических покрытий. Танимура,** Киндзоку хёмэн гидзюцу гэндзё памфурэтто, 1957, № 40, 26—27 (японск.)

В настоящее время для обезжиривания поверхности металлов перед нанесением на них металлич. покрытий пользуются р-рами едких щелочей, что приводит к образованию на поверхности металлов тонкой пленки и уменьшает силу сцепления покрытия с основным металлом. Предлагается для этой цели применять 10%-ный р-р NaCN. Отмечается, что при промывании поверхности металлов после травления обычной водой на поверхности металла образуется тонкая нерастворимая пленка из основного карбоната кальция, а это также уменьшает сцепление покрытия с основным металлом. Предлагается промывать поверхность металлов после травления мягкой водой.

В. Зломанов

29472. **Обезжиривание с помощью хлорированных органических растворителей. Ченчарелли** (Il degrassaggio con solventi clorurati organici. Cenciarelli Angelo), Elettrificazione, 1957, № 4, Elettrochimica, 25—29 (итал.)

Рассматриваются вопросы, связанные с обезжириванием изделий в хлорсодержащих органич. р-рителях: трихлорэтилене, перхлорэтилене, стабилизированном добавкой небольшого кол-ва фенолов и полифенолов, напр. пиридина, триэтиламина, дифенилгуанидина, дибутиламина и др. Описывается аппаратура для обезжиривания в парах трихлорэтилена, для пароструйной обработки. Приводятся данные для выбора р-рителя и технологии процесса в зависимости от условий.

Я. Лапин

29473. **Структура электрополированной поверхности меди. Дмитриев В. А., Ржевская Е. В., Христофоров В. А.,** Изв. Казанск. фил. АН СССР. Сер. хим. н., 1957, № 4, 115—126

Исследованы изменения в структуре поверхности поликристаллич. меди и монокристаллов меди в процессе анодного растворения в H_3PO_4 (уд. в. 1,535) при различном режиме процесса и кристаллографич. ориентации. Структура поверхности исследовалась с помощью оптич. и электронного микроскопов. Процесс растворения меди осуществляется при режимах, соответствующих трем основным участкам на кривой D_a — напряжение на ванне (участок травления, горизонтальный участок и участок, на котором происходит наряду с растворением металла процесс разряда OH^--ионов и выделение газообразного O_2). Показано, что даже индивидуальные плоскости реального монокристалла не являются эквипотенциальными, вследствие чего первоочередному растворению подвергаются те участки, атомы которых удерживаются кристаллич. решеткой менее прочно. Так же, как и в случае поликристаллич. меди, при увеличении 23 000 и 20 000 на микроскопически гладкой электрополированной поверхности индивидуальных граней монокристалла имеется субмикроскопич. шероховатость. Характер этой шероховатости на разных участках одной и той же плоскости монокристалла существенно различен. Автор считает, что одной из характерных особенностей строения электрополированной поверхности является наличие субмикроскопич. шероховатости. Эта шероховатость обусловлена избирательным характером растворения субмикроскопич. участков поверхности металла и она не отражает каких-либо закономерных кристаллографич. форм. Из сравнения микрофотографий различных плоскостей монокристалла видно, что характер субмикроскопич. шероховатости не связан с наличием той или иной кристаллографич. ориентации.

П. Щиголев

29474. **Анодное оксидирование алюминия. Корелич** (Anodna oksidacija aluminija. Korelić Olga), Kemija u industriji, 1957, 6, № 9, 281—285 (сербохорв.; рез. англ., франц., нем.)

Описаны современные взгляды на природу образования анодных окисных пленок на Al, а также их хим., физ. и механич. свойства. Исследованием влияния т-ры (в пределах 13—35°), D_a (0,5—3,5 *а/дм²*), времени оксидирования (5—30 мин.) и рода применяемого тока на толщину пленки установлено, что пленки толщиной 10—15 μ получаются в 20%-ной H_2SO_4 при т-ре 15—20° и D_a = 1,5—2,0 *а/дм²* в течение 30 мин. при применении постоянного тока. При применении переменного тока D_a и время необходимо увеличить.

В. Левинсон

29475. **Некоторые исследования растворов на основе фосфорной кислоты, применяемых для химического полирования алюминия. Брейс, Громобой** (Some studies of phosphoric acid-based chemical brightening solutions for aluminium. Brace A. W., Gromoboy T. S. de), Trans. Inst. Metal Finish., 1955—1956, 33, 177—197. Discuss., 226—244 (англ.)

Исследовано влияние состава электролитов, содержащих в качестве основного компонента H_3PO_4, т-ры, накопления ионов Al в электролите, добавки Cu на скорость растворения технич. Al и его некоторых сплавов. Были использованы следующие типы электроли-

тов: $H_3PO_4 - H_2SO_4$, $H_3PO_4 - H_2SO_4 - HNO_3$, $H_3PO_4 - CH_3COOH - HNO_3$, $H_3PO_4 - H_2O - HNO_3$. Для получения полированных поверхностей с высокой отражательной способностью электролит должен содержать 5 об. % HNO_3. CH_3COOH уменьшает скорость растворения металла, особенно при т-рах $> 100°$. Повышенное содержание H_2O обеспечивает процесс полирования при накоплении в электролите бо́льших кол-в ионов Al. Получены кривые весовые потери — время для различных сплавов и технич. Al в указанных электролитах. Изучено влияние состава сплавов на качество хим. полирования. Рекомендуется электролит с пониженным содержанием H_3PO_4, который дешевле, чем обычно применяемые смеси, и дает хорошие результаты. Состав электролита (в об. %): H_3PO_4 (уд в. 1,5) 75, H_2O 20, HNO_3 5, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,25. П. Щиголев

29476. **Щелочное электроглянцевание и анодирование алюминия. Пуллен, Скотт** (Alkaline electro-brightening and anodising of aluminium. Pullen N. D., Scott B. A.), Trans. Inst. Metal Finish., 1955—1956, 33, 163—176. Discuss., 226—244 (англ.)

Рассматривается современное состояние вопроса о применении хорошо известного щел. электролита для электролитич. полирования алюминия (так называемый Бритальпроцесс, предложенный Пулленом в 1936 г.). Состав электролита (в вес.%): Na_2CO_3 (безводн.) 15, Na_3PO_4 (безводн.) 5, H_2O 80. Условия полирования: т-ра 80—82°, напряжение 12 *в*, $D_а$ в начале процесса ~ 4 *а/дм²*, а затем она быстро падает до 2 *а/дм²*, продолжительность обработки 5—15 мин. Рекомендуется сначала изделие погрузить на 10—30 сек. в электролит без тока для того, чтобы удалить загрязненный и деформированный слой металла. После электрополировки изделия быстро извлекаются из ванны под током и промываются в проточной воде. Для удаления образовавшейся на поверхности Al в процессе электрополировки тонкой окисной пленки применяется горячий р-р, содержащий H_3PO_4 и CrO_3. После этого электрополированный Al подвергается анодированию в р-ре H_2SO_4 стандартным методом. Лучшее качество электрополировки достигается для очень чистого Al (99,99%) и сплавов Al-Mg (1,5% Mg), Al-Mg-Si-Cu (0,7% Mg, 0,3% Si, 0,25% Cu), полученных из очень чистых компонентов. Хорошие результаты получаются также для Al (99,8%). Описанный способ полирования применяется в произ-ве рефлекторов из Al, а также для декоративной отделки разнообразных изделий. Рассматриваются также вопросы теории электрополировки, приведены некоторые свойства (оптич., коррозионные) электрополированного и анодированного алюминия. П. Щиголев

29477. **Химически полированный и анодированный алюминий и его применение в автомобильном производстве. Бауман, Нёйнциг** (Chemically brightened and anodised aluminium and its employment in automobile manufacture. Baumann F., Neunzing H.), Trans. Inst. Metal Finish., 1955—1956, 33, 211—225. Discuss., 226—244 (англ.)

Обсуждается опыт применения метода «блестящего» анодирования Al и сплавов Al-Mg в качестве отделочной операции в произ-ве различных деталей автомобиля. Процесс «блестящего» анодирования состоит из следующих последовательных операций: предварительная механич. подготовка деталей и очистка, хим. полирование, анодирование и уплотнение анодной пленки. Хим. полирование производилось в электролите состава (вес.%): HNO_3 13, NH_4HF_2 16, $Pb(NO_3)_2$ 0,02, H_2O 70,98. Т-ра электролита 50—80°, продолжительность обработки 15—30 сек. Отполированные изделия промывали в проточной холодной воде и затем погружали на короткое время в 30—40%-ный р-р HNO_3 для удаления поверхностных пленок. После этого их снова промывали в воде. Если изделия сразу же не подвергались анодированию, то их погружали в 1%-ный р-р Na_2CrO_4 или $K_2Cr_2O_7$ с добавкой 2 *г/л* $NaHCO_3$, где они могут сохраняться без изменения длительное время. Анодирование осуществляется в 21%-ном р-ре H_2SO_4 при 18°, $D_а = 1{,}5$ *а/дм²* в течение 12—15 мин. Толщина образующейся окисной пленки составляла 4—7 μ. После анодирования изделия тщательно промывали в проточной воде. Наполнение анодных пленок производилось с помощью водяного пара. Время обработки должно быть, по крайней мере, равно времени анодирования. После наполнения изделия погружали на короткое время в 40%-ный р-р HNO_3 при 20—25°, затем промывали в холодной воде и сушили в потоке горячего воздуха. Для «блестящего» анодирования рекомендуется применять Al высокой степени чистоты (99,99%) и сплав Al-Mg, содержащий 0,5—2% Mg. Изделия, изготовленные из прокатанного материала, перед хим. полированием необходимо подвергнуть отжигу в течение 4 час. при 300—320°. Штампованные изделия не требуют спец. термич. обработки. Рассматриваются также следующие вопросы: теория хим. полирования металлов, влияние содержания примесей Fe, Ni, Cu в Al и его сплаве на качество полировки, дефекты на полированной поверхности и причины их возникновения, методы испытания анодных пленок на коррозию. П. Щиголев

29478. **Непрерывное анодирование алюминиевой проволоки с целью ее изоляции. Брамли, Пуллен** (Continuous anodising of aluminium wire for insulation. Bramley G. E. A., Pullen N. D.), Light Metals, 1957, 20, № 230, 148 (англ.)

Анодная пленка на алюминии обладает хорошими электроизоляционными свойствами, пробивное напряжение 250—280 *в*. При наматывании и разматывании, а также при повышенных т-рах пленка на проволоке не разрушается. И. Ерусалимчик

29479. **Электрохимические свойства рения. Гвоздева И. И., Журин А. И.,** Тр. Ленингр. политехн. ин-та, 1957, № 188, 212—224

Изучена зависимость катодного потенциала при электроосаждении Re от конц-ии $KReO_4$ и H_2SO_4, т-ры, pH, природы электрода и определены оптимальные условия электролиза. Установлено, что потенциал Re в р-ре, содержащем 10 *г/л* $KReO_4$ и 15 *г/л* H_2SO_4, при 30° составляет +0,35 *в* (по сравнению с насыщ. к. э.). Потенциал катодного осаждения Re на 0,4—0,6 *в* более отрицателен, чем равновесный. Увеличение конц-ии Re и Н-ионов в р-ре, повышение т-ры смещает катодный потенциал в положительную сторону. Наиболее электроположителен катодный потенциал на Re-катоде, менее положителен на Ni- и особенно на Cu- и Fe-катодах. Оптимальные условия электроосаждения металлич. Re следующие: р-р 15 *г/л* $KReO_4$ + 12—15 *г/л* H_2SO_4 (pH 0,9—1), $D_к = 15$ *а/дм²*; т-ра 85—90°. Этим условиям соответствует максим. ВТ и лучшее качество осадков. С повышением конц-ии $KReO_4 > 15$ *г/л* и при снижении < 15 *г/л* ВТ уменьшается. ВТ возрастает с повышением $D_к$ и т-ры, но лучшее качество осадков получается при 10—15 *а/дм²*. При 90° ВТ достигает 19%. При малой кислотности р-ра осадки Re получаются сажистые и состоят из окислов. Показано, что на катоде идут лишь две р-ции — выделение Re и H_2, на аноде — выделение O_2. Значительная величина катодной поляризации при осаждении Re объясняется разрядом сложных ионов. З. Соловьева

29480. **Изучение цианистых электролитов для блестящего меднения. I. Оптимальные условия получения блестящих покрытий. Накамура,** Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1957, 8, № 4, 24—27 (японск.; рез. англ.)

Наиболее употребляемыми блескообразователями являются SeO_2, As_2O_3 и KCNS. Изучением работы цианистых ванн, содержащих SeO_2, установлено, что интервал, в котором получаются блестящие покрытия, широк; при этом $D_к$, т-ра и конц-ия Cu и K^+ должны быть большими, а конц-ия свободного CN^- невысокой. Применение в электролите KOH предпочтительнее NaOH. Рекомендуется следующий режим работы. Состав ванны (в *г/л*): Cu 60—70, $CN^-_{своб}$ 5—10, KOH 20, SeO_2 1, т-ра 70—75°, $D_к$=2 *а/дм*². Применяя перемешивание, можно увеличить $D_к$ и получать блестящие покрытия в более широких пределах. В. Левинсон

29481. **Основы кислого меднения и способ Купатье.** Штраусс, Рот (Die Grundlagen der sauren Verkupferung und das Cupatier-Verfahren. Strauß W., Roth E.), Metalloberfläche, 1957, 11, № 9, 281—285 (нем.)

Рассматриваются теоретич. основы электроосаждения Cu из сернокислых р-ров и свойства сернокислого электролита с органич. добавками и H_2S, известного в пром-сти под именем ванны Купатье, из которой осаждаются блестящие осадки Cu непосредственно на Fe, которое предварительно погружается на 1 мин. в разб. р-р H_2S + 4 *л* Cupatier-травителя на 100 *л* р-ра для образования мономолекулярного адсорбционного слоя, препятствующего выделению H_2 и контактному выделению Cu на Fe. З. Соловьева

29482. **Краткий обзор методов цинкования, применявшихся в Европе в 1955 году.** Фагг (Aperçu de la pratique de la galvanisation en Europe en 1955. Fagg D. N.), Zinc, cadm. et alliages, 1956, № 8, 30—31 (франц.)

Приводится режим ванн, сравнение экономичности различных методов обогрева ванн и изменение режима ванн с целью уменьшения потерь цинка. Приведены данные по производительности европейских и американских установок. В. Лукинская

29483. **Никелирование.** Кастелль (La nichelatura. Castell H. C.), Galvanotecnica, 1957, 8, № 4, 85—100 (итал.)

Обзор новых способов и методов никелирования. Рассматривается зависимость прочности на растяжение, на разрыв, относительно удлинения и твердости осадков, полученных из р-ров типа ванны Уатта от pH, а также изменение прочности на растяжение осадка в зависимости от $D_к$ в тех же р-рах при т-ре 55° и pH 3. Дана характеристика защитных свойств Ni-покрытий в условиях атмосферной коррозии, описаны покрытия большой толщины, способы меднения, хромирования Ni-покрытий по сравнению с нанесением сплавов Ni-Cr и Ni-Cu. Описано получение блестящих Ni-покрытий из р-ров с органич. добавками, а также способ хим. никелирования. Библ. 11 назв. Я. Лапин

29484. **Масляные поры в гальванических осадках никеля.** Зоммер (Ölporen in galvanischen Nickelniederschlägen. Sommer K.), Metalloberfläche, 1957, 11, № 11, 366—367 (нем.)

Описан особый вид пор в электролит. осадках Ni, образование которых вызвано жидким маслом или жиром и названных «масляными» порами в отличие от пор, вызванных водородом или дефектами поверхности. З. Соловьева

29485. **Блестящее никелирование.** Йонэяма, Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1957, 8, № 3, 22—30 (японск.)

Описано оборудование и технология процесса. В. Зломанов

29486. **О снятии олова с жести в щелочных растворах, содержащих нитрокислоты.** Прандецкая Е. А., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 9, 1394—1397

Sn из отходов белой жести получают химико-электролитич. методом в 1,25 н. р-ре NaOH с добавкой 0,15 молей *м*-нитробензойнокислого натрия $NO_2C_6H_4COONa$ (I). При взаимодействии олова со щел. р-ром анион I восстанавливается до аниона гидразобензойной к-ты $[OOCC_6H_4NHNHC_6H_4COO]^{2-}$ который, реагируя с кислородом воздуха, окисляется до аниона азобензойной к-ты $[OOCC_6H_4N{=}NC_6H_4COO]^{2-}$. Последний, окисляя Sn, вновь восстанавливается до аниона гидразобензойной к-ты. Исследования добавок Na-солей 3-нитрофталевой $NO_2C_6H_3(COOH)_2$ (II) и *м*-нитробензолсульфановой $NO_2C_6H_4SO_3H$ (III) к-т показали, что механизм окисления остается таким же, как при добавлении I. В отсутствие O_2 воздуха окисление замедляется. Кол-во Sn в *г*, растворившегося за 1 час после выдержки в течение 18 час. в щел р-ре при т-ре 75° без тока, составляет с добавкой I — 39,8, с добавкой II — 10,8 с добавкой III — 22,3. Н. Михайлов

29487. **Исследование различия концентраций в свинцовой фторборатной ванне.** Габриэльсон (An examination of concentration differences in lead-fluoborate plating baths. Gabrielson Gunnar), Metal Finish. J., 1957, 3, № 32, 335—337 (англ.)

Аналитическим методом (весовым) изучено изменение конц-ии Pb в электролите по высоте ванны. Показано, что конц-ия Pb в верхней и средней частях электролита отличается на 4—5 *г/л*, а в нижней части электролита конц-ия Pb на 85—95 *г/л* больше, чем в верхней. Это имеет место как в работающем электролите, так и в покоящемся. Высказывается мнение, что недостаточная скорость диффузии в изученном электролите связана не с вязкостью р-ра, так как она невысокая, а с большим размером диффундирующих ионов в комплексном р-ре. Для выравнивания конц-ии электролита рекомендуется работать с перекачиванием электролита и при повышенной т-ре (40°). З. Соловьева

29488. **Электроосаждение сплавов Sn-Ni и Sn-Sb.** Серравалле (Elettrodeposizione di leghe Sn-Ni e Sn-Sb. Serravalle G.), Mettalurgia ital., 1957, 49, № 2, 99—106 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Изучалось электрохим. поведение Sn, Nn, Sb в р-рах, содержащих ионы фтора, и электрохим. поведение сплавов Sn-Ni и Sn-Sb и условия их выделения. Использование фтористоводородных ванн для осаждения этих сплавов оказалось особенно целесообразным, так как комплексообразующее действие F-ионов позволяет сблизить потенциалы выделения Sn, Ni и Sb. Составлено ур-ние процесса осаждения. На основании полученных результатов дано объяснение механизма процесса электроосаждения сплавов и их электрохим. поведения. Показано, что Sn образует в р-рах, содержащих достаточное кол-во F′, комплекс SnF_3, чему благоприятствует избыток комплексообразователя и отсутствие ионов H^+ и препятствует присутствие в р-ре сильных к-т; никакого влияния не оказывает т-ра и характер аниона соли Sn. Сплав Sn-Ni осаждается из р-ра состава (в *г/л*): $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 300, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 50, NH_4F 35, NaF 28; т-ра 65°, $D_к$ = 1,8—2,7 *а/дм*². Сплав Sn-Sb осаждается из р-ра состава (в *г/л*): $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 60, $SbCl_3$ 40—60, NH_4F 57; т-ра 65°. Я. Лапин

29489. **Гальванопластические трафареты для окрашивания.** Спиро (Electroformed spray masks. Spiro P.), Trans. Inst. Metal Finish., 1955—1956, 33, 443—449. Discuss., 450—451 (англ.)

Описаны гальванопластич. способы изготовления трафаретов для окрашивания объемных изделий (формы для наращивания, технология электроосаждения металла и способы окончательной обработки и применения трафаретов), заключающиеся в изготовлении пластмассовой формы, нанесении проводящего слоя

хим. серебрением двухсопловым пистолетом и меднении сначала в кислой ванне, затем в цианистой с применением реверсивного тока (для снятия внутренних напряжений) до толщины 1 *мм*. В. Жогина

29490. **Определение толщины гальванических покрытий с помощью магнитного прибора.**— (La determinazione magnetica dello spessore dei rivestimenti galvanici con l'apparecchio Mogne-Gage.—), Galvanotecnica, 1956, 7, № 12, 303—310 (итал.)

Приведено описание и дана характеристика прибора для определения толщины гальванич. покрытий. Прибор состоит из постоянного магнита, снабженного пружиной из сплава Be-Cu, работающей на кручение. Магнит опирается на покрытие, а пружина закручивается или откручивается до тех пор, пока магнит не отделится от образца. Отсчет показаний производится на основании соответствующих калибровочных кривых, определяющих толщину покрытия в зависимости от крутящего момента. С помощью прибора можно измерять толщину покрытий на немагнитных металлич. основаниях, так как сила притяжения магнита и покрытия пропорциональна толщине последнего; можно измерять толщину немагнитных покрытий на черных металлах, используя уменьшение магнитного притяжения основного металла вследствие наличия неметаллич. слоя покрытия. Приведены данные по установке и обслуживанию прибора, по влиянию примесей Fe и Co в осадке и магнитных свойств основного металла, а также микрогеометрии поверхности, на точность измерения. Общая точность определения имеет порядок ±10—15%. Я. Лапин

29491. **Контроль поверхности с помощью оптического прибора.** Беннингхофф (Oberflächenprüfung durch optische Vergleichsteste. Benninghoff H.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn. 1957, 48, № 7, 310 (нем.)

Сообщение об оптич. приборе для контроля поверхности изделия путем визуального сравнения ее при 10-кратном увеличении с эталонным образцом. Прибор может применяться как для контроля качества обработки поверхностей, так и для определения пористости лаковых и гальванич. покрытий. В. Ельцов

29492. **Цех гальванических покрытий.**— (Plating T. C hinges Thomas Crompton and Sons Ltd.—), Prod. Finish, 1957, 10, № 6, 85—87 (англ.)

Описан цех компании Thomas Crompton and Sons Ltd (Англия), оборудованный обычными стационарными ваннами и барабанами. Для латунирования на предприятии изготовлен конвейер, автоматически перемещающий барабаны с деталями из ванны в ванну по ходу процесса. В. Ельцов

29493. **Выпрямитель в гальванотехнике.** Шрётер (Gleichrichter in der Galvanotechnik. Schröter Erich), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1956, 47, № 2, 72—75 (нем.)

См. также РЖХим, 1957, 41809.

29494. **Графическое изображение электролитических процессов.** Крижан (Grafický výpočet elektrolytických procesov. Křižan Vladimír), Chem. zvesti, 1957, 11, № 6, 378—382 (словацк.; рез. русск., нем.)

Приведена номограмма, с помощью которой можно быстро рассчитать процесс электролиза, а также стоимость затрачиваемой электроэнергии при разных тарифах. В. Левинсон

29495. **Номограмма для вычисления веса и поверхности пружин.** Филд (Alignment chart for finding weight and area of springs. Field George C.), Plating, 1957, 44, № 4, 386—387 (англ.)

Приведена номограмма для вычисления поверхности и веса пружин в пересчете на 1000 изделий. Исходными величинами являются диаметр проволоки, число витков и средний диаметр, представляющий собой разность наружного диаметра пружины и диаметра проволоки. Поверхность закрытой (работающей на растяжение) пружины составляет 75% от поверхности открытой (работающей на сжатие) пружины при условии равенства кол-ва витков, диаметра и толщины проволоки. Номограмма дает возможность рассчитать число пружин и их вес для заданной величины поверхности. Эти данные необходимы в гальванотехнике для расчета загрузки электролитич. ванн. Н. Михайлов

29496 Д. **Исследование физико-химических свойств электролитов промышленных алюминиевых ванн.** Новиков Н. И. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. ин-т цветн. мет. и золота, М., 1957

29497 П. **Способ изготовления токопроводящего покрытия на электродах.** Рид (Method of making conductively coated electrodes. Reid Raymond W.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2745774, 15.05.56

Для соединения магниевого анода с катодом соседнего элемента батареи применяется электропроводное покрытие, препятствующее проникновению электролита. Для нанесения покрытия магниевый анод после травления натирается графитом и покрывается тонким слоем нефтяного или асфальтового пека, смешанного с графитом. Поверх слоя пека накладывается слой воска с графитом, причем т-ра плавления воска должна быть ниже, чем пека. Путем нагревания и прессовки элементы склеиваются друг с другом. Б. Герчиков

29498 П. **Получение марганцевого деполяризатора.** Уэлш, Холмс (Treating oxidized manganese carbonate products. Welsh Jay Y., Holmes Russell A.) [Manganese Chemicals Corp.]. Пат. США 2758012, 7.08.56

Для получения продукта, содержащего MnO_2 и обладающего хорошими деполяризационными свойствами, рекомендуется следующий процесс обработки карбоната марганца: а) обжиг в течение 6 час. при 260—290° в атмосфере, содержащей пары H_2O и 3—10% CO_2; б) выдержка полученного при этом окисленного продукта, содержащего 50—85% свободного O_2, в течение $\geqslant$ 2 час. при 88—93° в атмосфере воздуха, находящегося в равновесии с водой; в) нагрев в течение $\geqslant$ 3 час. при 120—200° в воздухе (желательно с добавкой до 10% CO_2). В. Левинсон

29499 П. **Конструкция батареи из гальванических элементов.** Вудринг (Battery. Woodring William B.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2751427, 19.06.56

Батарея из последовательно соединенных марганцевых гальванич. элементов в виде ленты любой длины. На ленту из пластич. материала (перхлорвинила) наносятся соединительные полосы, состоящие из токопроводящего материала, напр. сажи с поливиниловым связующим, а на концы токопроводящих полос намазываются электроды, попеременно двуокись марганца и цинк в виде порошка со связующим. Могут применяться также и кружки металлич. цинка, а двуокись марганца может быть нанесена на бумажные прокладки. Сепарацией служит гигроскопич. бумага с крахмалом, пропитанная электролитом. Ленты накладываются друг на друга так, чтобы угольно-марганцевые электроды приходились против цинковых. Для соединения краев лент и отделения элементов друг от друга служит воск или другой материал. Б. Герчиков

29500 П. **Газопроницаемая мембрана для гальванического элемента воздушной деполяризации.** Марсал (Gas permeable membrane for airdepolarized cell. Marsall Paul A.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2759038, 14.08.56

Для предохранения гальванич. элементов воздушной деполяризации от высыхания и поглощения H_2O и CO_2

отверстия в сосуде, служащие для проникновения воздуха, перекрывают мембранами из полиэтиленовой пленки с оптимальной толщиной $\sim$ 0,008 *мм*. Полиэтиленовая или этилцеллюлозная пленка обладает селективной пропускной способностью. Она хорошо пропускает кислород и плохо пропускает азот, водяной пар и CO_2. Б. Герчиков

29501 П. **Способ изготовления сухозаряженных свинцовых аккумуляторов. Гринберг, Орсино** (Dry charged batteries. Greenburg Reginald H., Orsino Joseph A.) [National Lead Co.]. Пат. США 2759037, 14.08.56

Патентуется способ изготовления сухозаряженных свинцово-кислотных аккумуляторов без применения сухого пара или горячих инертных газов для сушки отрицательных пластин. Для предотвращения окисления губчатого Pb активной массы отрицательных пластин к пасте, которая вмазывается в решетку и состоит из глета и расширителя (сажа, бланфикс, лигнин), добавляется небольшое кол-во (0,2 ÷ 2,5%) ингибитора, препятствующего окислению губчатого Pb кислородом воздуха. Ингибитор не должен растворяться в H_2SO_4 электролита и разрушаться в процессе формировки пластин. К в-вам, препятствующим окислению и обладающим указанными свойствами, относятся гидроксинафтоидные к-ты, гидроксинафталины, диметилхинолин, бензатриахинон, нафтоидные к-ты и их гомологи. После приготовления пасты с добавкой ингибитора и намазки проводится блочная формировка; затем блоки разбираются, пластины промываются и сушатся в струе воздуха. Аккумуляторы, собранные из таких пластин, сохраняли до 92% емкости. Б. Герчиков

29502 П. **Конструкция борнов серебряно-цинкового аккумулятора. Ярдни** (Battery-terminal connection method. Yardney Michel N.) [Yardney International Corp.]. Пат. США 2753620, 10.07.56

Патентуется новая конструкция борнов серебряно-цинкового аккумулятора (СЦА). Крышка СЦА имеет два цилиндрич. выступа с расширяющимся книзу конич. отверстиями, через которые пропускаются токоотводы положительных и отрицательных электродов. Собранный СЦА с вклеенной в бачок крышкой и пропущенными через конич. отверстия токоотводами переворачивается вверх дном. На цилиндрич. выступы надеваются шайбы из термопластика, которые могут быть окрашены соответствующим образом для обозначения полярности. Затем на выступы надевается плотно прилегающий к ним металлич. колпачок (К), наполовину заполненный мелкодробленым припоем. После этого СЦА ставится снова вертикально на дно и к каждому К подводится сверху паяльное устройство, которое может состоять из двух электродов, нагревающих К и расплавляющих припой. Одновременно паяльное устройство осуществляет нажим на К, благодаря которому токоотводы в расплавленном припое загибаются крючком, и горячий К напрессовывается на шайбы из термопластика, обеспечивая герметизацию узла. Б. Герчиков

29503 П. **Герметизированный аккумулятор. Линдстрём** (Hermetiskt sluten ackumulatorcell. Lindström G.) [Svenska Ackumulator AB Jungner]. Шведск. пат. 157795, 12.02.57

В герметизированном аккумуляторе, в котором газы, образующиеся при зарядке, поглощаются активным материалом электродов, пространство между электродами (Э) разной полярности заполнено пропитанной электролитом массой, напр. из Al_2O_3, кизельгура, молотого пластика и др. Отношение кол-ва электролита к нерастворимой и не проводящей тока гранулированной присадки, а также расстояние между Э выбрано так, что выделяющиеся при зарядке пузырьки газа могут перекрыть расстояние между Э, не поднимаясь на поверхность массы. В этом аккумуляторе отпадает необходимость в пространствах для газа и шлама; миним. расстояние между Э разной полярности фиксировано изоляцией, напр., стержнями, лентой пластика или крупнопетлистой сеткой из пластика. К. Герцфельд

29504 П. **Метод изготовления пористого материала для аккумуляторных сепараторов с использованием растворимых веществ. Бьоре** (Procédé de fabrication de matières poreuses, notamment pour séparateurs d'accumulateurs, par emploi de substances solubles. Bioret Marcel) [Cie Générale d'Electricité]. Франц. пат. 1126034, 13.11.56

Для изготовления аккумуляторных сепараторов, отличающихся высокими диэлектрич. свойствами, рекомендуется применять р-р латекса в поливинилхлориде или поливинилиденхлориде с добавкой значительного кол-ва мелкозернистого, растворимого в воде и стойкого при умеренных т-рах в-ва, напр. мочевины, и небольшого кол-ва нерастворимого в воде наполнителя, напр. силикагеля или тончайшего кремнезема. Из такой высушенной и измельченной смеси изготовляют горячим каландрованием пористые пластины, которые после промывки и сушки можно использовать в качестве сепараторов. В. Левинсон

29505 П. **Аппарат для электролиза растворов сульфатов щелочных металлов. Мюллер** (Apparatus for the electrolysis of aqueous alkali sulphate solutions. Müller Wilhelm) [E. Merck]. Пат. США 2744864, 8.05.56

Предложена ванна для электролиза сульфатов щел. металлов с целью получения щелочи. Ванна представляет собой обычный электролизер с Hg-катодом. Особенностью конструкции является то, что каждая анодная плита, подвешенная на токоподводящем стержне, заключена в ячейку из электроизоляционного материала, сообщающуюся с газовым пространством ванны сверху и закрытую диафрагмой снизу. Поверхность диафрагмы имеет небольшой уклон в сторону, противоположную движению ртути. Этим облегчается удаление из-под нее пузырьков водорода, которые могут значительно увеличить напряжение на ванне. Каждая анодная ячейка сообщается с расположенным вдоль электролизера каналом, в который выводится кислый анолит. Амальгама щел. металла, полученная в электролизере, направляется в разлагатель обычного типа. При электролизе Na_2SO_4 конц-ией 350 *г/л* при т-ре 58° и $D = 22$ *а/дм²* напряжение составляло 4,7—4,9 *в*, ВТ = = 98—99%. Одновременно получена H_2SO_4 конц-ией 150 *г/л*. В. Ельцов

29506 П. **Раствор, применяемый при резке металлических стержней. Курафудзи**, Японск. пат. 5900, 22.08.55

1 *л* растворимого стекла с уд. в. 1,3 подогревают до 40°, добавляют к нему 75 *г* Na_2CO_3, хорошо перемешивают. Полученный р-р помещают в аппарат для резки цилиндров. В качестве электродов используют полые цилиндры из пластинок мягкой стали толщиной 0,5 *мм*. Скорость вращения металлич. стержней 9 *м/сек*, напряжение 37 *в*, сила тока 7 *а*. Обрабатываемый предмет — цилиндрич. стержень из мягкой стали диам. 6 *мм*. Продолжительность резки: вначале стержень в течение 51 сек. обрабатывается только лишь в р-ре жидкого стекла и дополнительно 43 сек. в смешанном р-ре жидкого стекла и Na_2CO_3. Поверхность среза ровная, гладкая. Вместо Na_2CO_3 могут быть использованы K_2CO_3, $NaHCO_3$, $KHCO_3$, сульфаты, фосфаты, NaOH, KOH или их смеси. В. Зломанов

29507 П. **Химическое покрытие для металла, дающее возможность определить деформацию при нагрузке. Ямамото** [Нихон кокую тэцудо]. Японск. пат. 3385 20.05.55

Берется 76 ч. свинцовой смолы, 7 ч. PbO, все это плавится и к расплаву добавляют 17 ч. CaO, растворенный в небольшом кол-ве H_2O. Затем H_2O выпаривают и получают твердое в-во, которое в расплавленном состоянии наносится на металл. Такое покрытие почти совершенно не подвергается воздействию т-ры и влаги и при его помощи легко и просто можно обнаружить деформацию поверхности металла при нагрузке. Даже при малейшей деформации поверхности металла на поверхности покрытия начинают появляться трещины. В. Зломанов

29508 П. Электролитическая полировка алюминия и его сплавов. Таката. Японск. пат. 2818, 16.04.56

В качестве электролита используют щел. р-ры, содержащие $Na_4P_2O_7$, $(NaPO_3)_6$, Na-соль этилендиаминтетрауксусной к-ты. Анод — алюминий сравнительно низкой чистоты или его сплавы; катод — железо или нержавеющая сталь. В результате полирования получают зеркальную блестящую поверхность, аналогичную поверхности, которую получают при полировании Al, обладающего высокой степенью чистоты. Примеры. Анод — полируемое изделие из Al (98,5%); катод — железная пластина; электролит состава (в %): NaOH 3, $Na_4P_2O_7$ 10, $(NaPO_3)_6$ 5, H_2O — остальное, напряжение на ванне 20 *в*, $D_а = 20$ *а/дм²*, т-ра электролита 40°, продолжительность электролиза 5 мин. В. Зломанов

29509 П. Электроосаждение никеля. Шенк (Electrodeposition of nickel. Shenk Wilbur J.) [The Harshaw Chemical Co.]. Пат. США 2757133, 31.07.56

Электроосаждение блестящих Ni-осадков осуществляется из р-ра $NiCl_2$, $NiSO_4$ (или их смеси), содержащего добавку следующей ф-лы $R - SO_2NHSO_2 - R'$, где R — ароматич. радикал, имеющий $\leqslant 10$ циклич. атомов C; R′ — выбран из класса ароматич. радикалов, имеющих $\leqslant 10$ циклич. атомов C, алифатич. радикалов, имеющих 1—18 атомов C и включающих по крайней мере один ненасыщ. атом C, арилзамещенных алифатич. радикалов, имеющих 7—11 атомов C, радикалов следующих ф-л: $R'' - SO_2NHSO_2R'''$, $RR''SO_2NHSO_2 - R'''$, $ROR'' - SO_2NHSO_2 - R'''$ и $RCH_2R'' - SO_2NHSO_2 - R'''$, R, R″ и R‴ — ароматич. радикалы, имеющие не > 10 циклич. атомов C. Конц-ия добавки 0,1—6 *г/л*. Добавки отличаются высокой растворимостью в воде и могут применяться не только одни, но и в сочетании с другими добавками. З. Соловьева

29510 П. Получение металлических циркония или гафния с применением в качестве растворителя раствора аммиака. Осиба [Сёва дэнко кабусики кайся]. Японск. пат. 2954, 20.04.56

При электролизе р-ра солей Zr или Hf в р-ре NH_4OH на катоде образуется осадок из металлич Zr или Hf. Для получения Zr или Hf, не окисляющихся в атмосфере, необходимо во время электролиза правильно определить $D_к$, которая ниже $D_к$ при электролизе водн. р-ров. При использовании Hg-катода в процессе электролиза образуется амальгама циркония или гафния, которая почти не растворяется в Hg, а всплывает поверх Hg и покрывает поверхность катода. Во избежание этого необходимо в процессе электролиза все время перемешивать электролит. Вместо Hg в качестве катода или анода может быть использована амальгама щел. и щел.-зем. металлов. Полученную при электролизе амальгаму Hf или Zr нагревают в атмосфере инертного газа, водорода или под вакуумом и удаляют Hg. В качестве катализатора, способствующего растворению солей Zr и Hf в NH_4OH, могут быть использованы соли NH_4Cl, NH_4Br, NH_4J, NaCl, NaBr, NaJ, $CaBr_2$ и некоторые др. Соли щел. металла и слабой к-ты применять нельзя. Пример. 600 *г* хорошо просушенного NH_4Cl растворяют в 1 *л* NH_4OH, в полученном р-ре растворяют 23 *г* $ZrCl_4$. В качестве анода используют графит, в качестве катода Zn-пластинку. Напряжение на ванне 3*в*, $D_к = 1$—3 *а/дм²*. ВТ Zr 50—70%, чистота Zr 97%. При получении гафния вместо $ZrCl_4$ берется $HfCl_4$. В. Зломанов

29511 П. Электроосаждение хрома. Браун, Миллидж (Electroplating of chromium. Brown Henry, Millage Donald R.) [The Udylite Research Corp.]. Пат. США 2750337, 12.06.56

В электролит ($CrO_3 + H_2SO_4$) для уменьшения образования брызг и тумана над ванной вводится добавка пиридина или пиколина или их смеси в кол-ве 5—60 *г/л* и небольшое кол-во соединения (0,05*г/л*), имеющего ф-лу R_FSO_3X, где R_F — насыщ. фторкарбоновая цепочка, содержащая 4—8 атомов C, X — катион. Можно добавлять в электролит также соединения Cu, Zn или их смеси в кол-ве 5—20 *г/л*. З. Соловьева

29512 П. Алюминиевые подшипники с нанесенным слоем металла. Кумс, Фост, Шер (Plated aluminum bearings. Combs Eugene L., Faust Charles L., Schaer Glenn R.) [American Brake Shoe Co.]. Пат. США 2766195, 9.10.56

Патентуется способ нанесения тонких слоев Sn и Cu на рабочую поверхность Al-подшипников. Подшипники после обезжиривания погружаются на 10 мин. в 10%-ный р-р H_2SO_4, содержащий 2—40 *г/л* $H_2C_2O_4$. Лужение производится в ванне, содержащей в качестве основных компонентов $SnSO_4$ и пирофосфорнокислый калий, или же в борфтористоводородной ванне. Меднение производится в пирофосфатном электролите. И. Ерусалимчик

29513 П. Метод и приспособление для нанесения гальванических покрытий. Райнс (Electroplating method and system. Rines Robert H.). Пат. США 2744859, 8.05.56

Если между катодом и анодом создать напряжение, недостаточное для электролиза, поместить перед катодом экран электронно-лучевой трубки, покрытый изнутри электропроводным материалом, и включить трубку в работу, то падающий в какую либо точку экрана электронный луч вызовет в близлежащем участке катода осаждение металла. Автор объясняет это явление возникновением емкостной связи между экраном электронно-лучевой трубки и катодом. Если управлять перемещением луча, заставляя падать его только в определенные участки экрана, то осаждение металла будет идти только в соответствующих местах катода, давая определенный рисунок. Подобный же эффект можно получить, если нанести на экран электропроводный материал в виде рисунка, который желательно получить при электроосаждении металла. В. Ельцов

29514 П. Методы нанесения и приспособления для гальванических покрытий на металлических изделиях. Хорн (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung örtlich verstärkter galvanischer Niederschläge auf Metallwaren. Horn Adolf) [Metallwarenfabrik Nagold Inh. Otto Kaltenbach]. Пат. ФРГ 954470, 20.12.56

Описана особая конструкция применяемых при ускоренном серебрении анодов из гранулированного серебра. Автор предлагает аноды с отверстиями, расположенными на различной высоте и закрытыми нерастворимым фильтром. Большая поверхность анодов позволяет применять высокие *D* и таким образом увеличить скорость осаждения покрытия. Предлагаемая конструкция анодов облегчает диффузию ионов серебра, что позволяет поднять производительность процесса с одновременным обеспечением качества покрытия. Рекомендуются приспособления для работы с движущимися электродами. М. Левинзон

29515 П. **Контактные ролики для электролитического лужения ленты. Уик, Франсиско** (Contact roll for electrolytic tin lines. Wick Richard M., Francisco Herbert H.) [Bethlehem Steel Co.]. Пат. США 2754485, 10.07.56

Патентуется агрегат контактных роликов для электролитич. лужения при больших скоростях движения ленты в электролите. Агрегат способен пропускать большие токи (до 5000 *а* на каждый ролик) без существенного перегрева и с ничтожным падением напряжения в месте контакта. Коллекторный вал стальной, внутренняя ось (проводник) и фланцы медные. Поверхности роликов хромируются, места контактов покрываются серебром. Предусмотрено воздушное охлаждение вала. Приведены рисунки, объясняющие устройство агрегата. Н. Михайлов

29516 П. **Метод и аппаратура для осаждения меди. Мет** (Method and apparatus for depositing copper. Meth Max). Пат. США 2748023, 29.05.56

Запатентован метод нанесения слоя металлич. Cu на Ag-поверхность зеркал, заключающийся в контактном выделении Cu из р-ра $CuSO_4$ порошками металлов, имеющих более электроотрицательный, чем медь, потенциал в ряду напряжения. Наилучшие результаты получены при применении Zn-порошка тонкостью помола 300 меш в виде суспензии конц-ией 15—22,5 *г/л* и р-ра $CuSO_4$ конц-ией 120 *г/л*. Р-ры сливаются вместе непосредственно на обрабатываемой поверхности. Осаждение меди производится сразу же после промывки зеркала от серебряного р-ра во избежание окисления пленки Ag. В. Ельцов

29517 П. **Метод нанесения гальванического покрытия. Серта** (Method of plating. Certa Anthony J.) [Philco Corp.]. Пат. США 2766194, 9.10.56

Патентуется приспособление для покрытия или электрополировки мелких деталей сложной конфигурации, представляющее собой стальной гуммированный диск, горизонтально расположенный в ванне. В резиновой оболочке диска по всей ее нижней поверхности сделаны гнезда, в которые вставляются небольшие постоянные магниты, служащие одновременно и для крепления деталей и для подвода тока к последним. В. Ельцов

29518 П. **Аппарат для нанесения гальванических покрытий на мелкие детали в барабанах. Лутер** (Apparatus for barrel-plating small articles. Luther Edgar W.) [Underwood Corp.]. Пат. США 2766201, 9.10.56

Патентуется применение вспомогательных контейнеров шарообразной или какой-либо другой формы, загружаемых в барабаны обычной конструкции вместе с крупными деталями. Корпус контейнера предпочтительнее изготовлять из электроизоляционного материала, в стенки которого впрессовываются шурупообразные контакты для подвода тока к деталям. Контейнер по всей поверхности имеет перфорацию, достаточную для свободного проникновения электролита. Применение указанных приспособлений облегчает загрузку, выгрузку и сортировку деталей. В. Ельцов

29519 П. **Восстановление фтора из отходящих газов при электролизе алюминия. Китакава, Ямамото** [Нихон кэйкиндзоку кабусики кайся]. Японск. пат. 2823, 16.04.56

Газы, выделяющиеся из промышленных ванн при электролизе Al, состоят главным образом из CO и CO_2, которые образуются в результате сгорания угля анодов. В газах содержится и некоторое кол-во HF, который получается при разложении электролита. Для регенерации фтора из этой газовой смеси ее прежде всего промывают р-ром Na_2CO_3 и $NaHCO_3$. В результате р-ций $NaCO_3 + 2HF = 2NaF + CO_2 + H_2O$ или $NaHCO_3 + HF = NaF + CO_2 + H_2O$ получают р-р, содержащий NaF. К этому р-ру добавляют Na_3AlO_3, и смешанным р-ром вторично промывают газовую смесь, уже прошедшую первичную промывку. Щелочь, содержащаяся в промывном р-ре, вступает в р-цию с CO_2, образует Na_2CO_3 или $NaHCO_3$ и из р-ра выпадает Na_3AlF_6: $Na_3AlO_3 + 6NaF + 3CO_2 = Na_3AlF_6 + 3Na_2CO_3$ или $Na_3AlO_3 + 6NaF + 6CO_2 + 3H_2O = Na_3AlF_6 + 6NaHCO_3$. Na_3AlF_6 отделяют от маточного р-ра, а маточный р-р вновь используют для первичной промывки газа. Так как после промывки газа в р-р могут попасть частицы пыли, то его перед второй промывкой рекомендуется профильтровывать. В. Зломанов

29520 П. **Электролиз тетрахлорида титана для получения титана. Нормор, Скоби** (Electrolysis of titanium tetrachloride to produce titanium. Normore William M., Scobie Alexander Gordon) [The Shawinigan Water and Power Co., Ltd]. Пат США 2755240, 17.07.56

Для устранения анодного эффекта (АЭ) при электролитич. получении титана из $TiCl_4$ предлагается вводить в расплав небольшие добавки (0,02—0,1%) фтористых солей: KF, NaF, LiF, CaF_2, K_2TiF_6 или Na_3AlF_6. Приведены примеры устранения АЭ этими солями. Б. Лепинских

См. также: Определение SO_4^{-2} в MnO_2 28483. Li в полож. пластине Ni-аккумулятора 28072. Герметик для аккумуляторов 30855. Быстрое определение H_2 в Ti и его сплавах 28460. Структура электроосажденных металлов 27713. Равновесие в расплавах NaCl-KCl содержащих Ti, $TiCl_2$ и $TiCl_3$ 27889. Исследование диаграммы состояния электролита для получения Al 27899. Исследование физ.-хим. св-в электролита Al-ванн 28046, 28047. Кинетическое изучение реакции электроосаждения металлов (Ni) 28054. Влияние добавок на никелирование 28085. Получение Cd-порошка и его окисление 28056. Осаждение Fe 28057. Поведение анода при электролизе криолит-глиноземных расплавов 28070. Механизм электровосстановления CrO_3 28085. Электроструйный метод определения толщины гальванич. покрытий 29113. Отравления Cr на гальванич. заводах 29310. Электрооорганич. хим. окисление и восстановление 27944. Выделение H_2 при электролизе р-ров NaCl 28065; электролиз р-ров NaCl 28066. Восстановление нитросоединений 28067. Анодное окисление метанола 28068. Новое объяснение электрокинетических явлений 28152. Получение Zr и его сплавов 28160

КЕРАМИКА. СТЕКЛО. ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА. БЕТОНЫ

Общие вопросы

Редакторы *П. П. Будников, С. И. Горелкина, А. С. Пантелеев*

29521. **Методы экспресс-анализа силикатов. Лангмюр** (Systemer for hurtig kjemisk analyse av silikater. Langmyhr Finn J.), Tidsskr. kjemi, bergves. og metallurgi., 1957, 17, № 8, 125—128 (норв.)

Рекомендуется гравиметрич. метод определения SiO_2 осаждением желатиной в солянокислом р-ре, позволяющий проводить определение с точностью до +0,5% при незначительном увеличении времени анализа. Экспрессные методы определения SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO и MgO в известняке, клинкере и цементе разработаны Лангмюром и Сетером (РЖХим, 1957, 45306). К. Герцфельд

29522. **Метод измерения теплопроводности пород и строительных материалов. Гафнер** (The applicati-

on of a transient method to the measurement of the thermal conductivity of rocks and building materials. Gafner G.), Brit. J. Appl. Phys., 1957, 8, № 10, 393—397 (англ.)

Метод определения теплопроводности изоляторов был применен с некоторыми видоизменениями для измерения теплопроводности пород и строительных материалов. Описываются конструкция прибора и способ выполнения измерений. Б. Левман

29523. **Спектрохимический анализ сырья для тонкой керамики.** Бассетт (Spectrochemical study of some whiteware materials. Bassett L. B.), J. Canad. Ceram. Soc., 1957, 26, 48—60 (англ.)

На основе спектрохим. анализов 21 образцов минералов, наиболее применяемых в качестве сырья для тонкой керамики, и литературного обзора авторы изучали возможность колич. определений путем сравнения интенсивности линий с эталонами. Приведены 3 соответствующие методики и результаты определений. А. Говоров

29524. **Механизм пептизации глины в гранулометрическом анализе.** Дал (Mechanisme van het peptiseren van klei in de granulometrische analyse. Dal P. H.), Klei, 1957, 7, № 8, 263—277 (гол.)

На графике зависимость кол-ва свободного пептизатора (П) — оксалата Na в фильтрате глиняной суспензии от кол-ва введенного в суспензию П выразилась прямой, имеющей излом в точке, соответствующей 5,5 *мг-экв* введенного П. Характер зависимости дает основание полагать, что пептизация протекает с адсорбцией катионов, на основе р-ции обмена и образования CaC_2O_4. Кол-во 5 *мг-экв* оксалата Na было достаточно для пептизации исследованной глины Koebongerklei, но недостаточно для жирных глин. При пептизации глины $Na_4P_2O_7$ точка излома прямой графика находилась при 1,67 *ммол/л* П: в фильтрате суспензии обнаруживается весь P_2O_5 прибавленного П, но по характеру кривой следует полагать, что в суспензии имела место р-ция обмена с образованием растворимого комплекса пирофосфата и Ca глины. К. Герцфельд

29525. **Третичные кварциты Ваккерсдорфа и изучение возможности их технического применения.** Эрнст, Форкель, Гелен (Quarzite in der tertiären Braunkohle von Wackersdorf (Opf.) und Untersuchungen über ihre technische Verwertbarkeit. Ernst Th., Forkel W., Gehlen K. von), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1957, 34, № 10, 321—326 (нем.)

Исследуются третичные кварциты буроугольной формации. Обсуждаются условия образования кварцитов, залегающих в виде отдельных линз. Приведены результаты микроскопич., хим. и рентгенографич. исследования. Подробно исследовано поведение кварцита при обжиге. Выяснены характер выгорания органич. в-в (до 18 вес.%) и скорости полиморфных превращений кварцита в кристобалит и тридимит. Изготовлена опытная партия кирпича. Определены т-ры плавления и т-ры размягчения. Установлено, что по своим данным исследуемый кварцит сравним с цементными кварцитами, применяемыми для изготовления динаса. Однако наличие органич. в-в приводит при обжиге к возникновению большого кол-ва микропор (общая пористость кирпича ~35%). Так как полное выгорание органич. в-в в сформованном кирпиче идет медленно, рекомендуется предварительный выжиг органич. в-в (пористость снижается с 44% до 35%). Кварциты рекомендуется применять при изготовлении легковесного динасового кирпича с малой теплопроводностью. Благодаря своей тонкой пористости обожженный кварцит может быть употреблен в качестве носителя катализатора. Н. Синельников

29526. **Силикаты.** Де-Рейтере (Les silicates. De Reytere Robert), Rev. univers. mines, 1957, 13, № 10, 599—609 (франц.)

Приведены общие сведения о сырье для динасовых и алюмосиликатных огнеупоров; полиморфные превращения кварца. тридимита и кристобалита; основы технологии произ-ва динаса, изменения его фазового состава при службе в коксовых и мартеновских печах; пластичность глин и ее измерение при помощи пластициметра конструкции Детай (Detaille); изменения глин при обжиге; выявление муллитизации 2 глин при помощи электронной микроскопии. А. Говоров

См. также: Месторождения и св-ва глин в Виченти но 28300. Статистическое изучение спектрального определения SiO_2 и Al_2O_3 28509

Керамика

Редакторы *С. В. Глебов, С. И. Горелкина, В. В. Клыкова*

29527. **Художественный фарфор в Китайской Народной Республике.** Ефремов Г. Л., Будников П. П., Барзаковский В. П. (Artystyczna porcelana w Chińskiej Republice Ludowej. Jefriemow G. Ł., Budnikow P. P., Barzakowski W. P.), Szkło i ceram., 1957, 8, № 4, 106—110 (польск.)

Перевод. См. РЖХим, 1957, 38369, 38370.

29528. **Керамические материалы с малыми потерями, изготовляемые на основе индийского талька.** Бхушан, Рой (Low-loss ceramic bodies from Indian talcs. Bhushan Bhan, Roy H. N.), Trans. Indian Ceram. Soc., 1956, 15, № 3, 141—174 (англ.)

Изложены результаты эксперим. изучения индийского талька трех различных месторождений, проведенного с целью изыскания стеатитовых материалов, обладающих малыми диэлектрич. потерями. Исследованные материалы получены с применением глинистой и фосфатной связок и различных минерализаторов. А. Борисенко

29529. **Изолирующие спаи, работающие при высоких температурах.** Уэйд (Insulated lead-through seals for use at high temperatures. Wade F. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, № R/R 2271, 4 pp., 3 pp. ill.) (англ.)

Описано изготовление спаев кварца, витреозила, искусств. сапфира, стеатита и других керамич. материалов со сплавами: 36% Ni-Fe; 42% Ni-Fe; 48% Ni-Fe и 29% Ni + 17% Co + 54% Fe. Главным условием, обеспечивающим продолжительность срока службы спаев, является равенство коэф. термич. расширения соединяемых материалов. Для обеспечения сохранности спаев при быстрых изменениях т-ры стенки последних должны иметь миним. толщину. Технология изготовления спаев состоит в удалении газов с поверхности деталей, сборке их в зажимном приспособлении из нержавеющей стали, повторном удалении газов в вакуумной установке и запаивании деталей при 950° с помощью Cu-Ag-сплава, содержащего 3—12% Ti. Механизм спайки заключается в растворении Ti расплавленным сплавом и смачивании получившимся расплавом поверхности керамики. В. Кушаковский

29530. **Добавки тонкомолотого нефелинового сиенита к глинистым массам с высоким содержанием талька.** Вильсон, Кёниг (Use of nepheline syenite in high-talc-ball clay bodies. Wilson Robert C., Koenig C. J.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 9, 347—351 (англ.)

Малые добавки нефелинового сиенита вводились в массу из 60% талька и 40% глины, обжигаемую при конусе 03. Улучшение свойств изделий обнаружилось лишь при очень большой тонкости помола вводимого

сиенита. При размере частиц $\leqslant 37\ \mu$ нефелиновый сиенит, вводимый в кол-ве 6—9%, улучшил некоторые свойства шликера и изделий. При добавке 6% сверхтонкого сиенита с 98% зерен $< 10\ \mu$ значительно уменьшилась усадка при сушке, возросла механич. прочность после сушки, увеличилась усадка при обжиге, уменьшилось водопоглощение, увеличилась механич. прочность, сильно возросла прочность на поверхностное откалывание. А. Говоров

29531. **Графито-керамические черные карандаши.** Ионеску (Creioanele negre ceramice de grafit. Ionescu I.), Ind. lemn., 1957, 6, № 8, 306—309 (рум.)

Кратко описана технология изготовления черных графито-керамич. карандашей. Приводится классификация ф-ки Кохинор по ГОСТ'у СССР и румынских ф-к. Перечислены области применения керамич. карандашей различной степени твердости. Я. Матлис

29532. **Регулирование влажности кирпичных глин в процессе их подготовки и обработки.** **Хомайр** (Die Regelung des Wassergehaltes von Ziegeltonen während der Aufbereitung und Verformung. Homayr Jörg), Tonind.-Ztg, 1957, 81, № 17—18, 288—291 (нем.)

Приводятся результаты исследования известных методов определения влажности с целью их применения для регулирования подачи воды в смесители, используемые в произ-ве кирпича. Описывается регулирующая установка, основанная на определении производительности шнековой глиномешалки. Она состоит из датчика, в форме небольшого шнека, регулирующего устройства, связанного с вентилем и регистрирующего прибора, фиксирующего любое положение вентиля. Само регулирующее устройство состоит из ваттметра с двумя ограничителями, причем при переходе верхнего ограничителя водяной вентиль открывается с различной продолжительностью импульсов, а переход нижнего означает получение слишком влажной массы. После этого водяной вентиль должен быть повернут настолько, чтобы показатель ваттметра снова занял промежуточное положение между ограничителями. Прибор был опробирован на многих произ-вах с различными рабочими агрегатами и показал положительные результаты. При использовании этого прибора колебания влажности глинистой массы от заданной величины составляли $\pm 1\%$. Г. Масленникова

29533. **Обожженный кирпич из золы угольной пыли и глины.** **Альберт** (Agyagkötésű égetett porszénhamutégláк. Albert János), Magyar Építőipar, 1957, 6, № 3—4, 163—166 (венг.)

Проводились опыты по разработке технологии произ-ва кирпича (К) и теплоизоляционных элементов (ТЭ) из золы угольной пыли (ЗУП) и глины (Г) в качестве вяжущего. ЗУП должна содержать >40% SiO_2 и 20% Al_2O_3. Для произ-ва К может применяться глина мергелистая или с низким содержанием извести, если ее пластичность и вяжущая способность отвечают требованиям. Формовка проводилась на винтовом прессе. Правильным подбором соотношения ЗУП и Г получают морозостойкий К об. в. 1250—1300 *кг/м*^{3}, $\sigma_{сж}$ 158 *кг/см*^{2}. Максим. т-ра обжига 1000°. Положительные результаты дали опыты по изготовлению пористых ТЭ при соотношении ЗУП : Г = 1 : 1 с добавлением 14% древесных опилок. При этом получают ТЭ об в. 950—1000 *кг/м*^{3}, $\sigma_{сж}$ в 2 раза больше (41 *кг/см*^{2}), чем у обычных пористых теплоизоляционных плиток из обожженной Г. Затраты по произ-ву и обжигу значительно ниже, чем для обычных пористых плиток. Дырчатый К из ЗУП и Г имеет $\sigma_{сж}$ до 86 *кг/см*^{2} и высокие теплоизоляционные свойства. С. Типольт

29534. **Сравнение различных методов определения морозостойкости кирпича.** **Бергман** (Vergleichende Untersuchungen zur Frostprüfung von Ziegeln. Bergmann K.), Ziegelindustrie, 1957, 10, № 11, 359—365 (нем.)

Сравнивались результаты определения морозостойкости (М) по общепринятому методу DIN 105, а также по скоростным методам Пфейфера и Дитцеля (РЖХим, 1956, 36654; 1957, 9005). Установлено, что при определении М по методу Пфейфера на всех изделиях уже в 1-м цикле появляются дефекты, в связи с чем этот метод считается непригодным. Наоборот, при применении метода Дитцеля можно за сравнительно короткое время получить результаты, позволяющие предсказать степень М опробованных изделий. Однако в тех случаях, когда наряду с М необходимо установить безопасное время, после которого появляются дефекты, так же как и причину недостаточной М, рекомендуется использовать общепринятый метод, несмотря на его большую продолжительность и высокую стоимость. Отмечается, что независимо от применяемого метода на результаты определения М существенное влияние оказывает способ отбора проб. П. Беренштейн

29535. **Развитие высокочастотной электротермии и ее применение в строительной индустрии.** **Бабат Г. И.,** Сб. тр. Всес. заочн. инж.-строит. ин-т, 1957, 1, 139—157

29536. **Пароувлажнение в производстве кирпича в Чехословакии.** **Ширгал** (Die Heissaufbereitung in der tschechoslowakischen Ziegelindustrie. Sirhal H.), Ziegelindustrie, 1957, 10, № 5, 142—150 (нем.)

На основе опыта кирпичной пром-сти Чехословакии показано, что пароувлажнение (П) можно осуществлять на существующих агрегатах (в круглом и ящичном подавателях, мешалке). Применение спец. устройств для П рекомендуется лишь в исключительных случаях, напр. при использовании плохо прорабатываемого трудно размокаемого сырья, требующего предварительного измельчения. Установлено, что при применении П достигается: снижение формовочной влажности на 5—15%, снижение потребляемой прессом мощности на 15—20%, увеличение производительности пресса на 10—13%, сокращение времени сушки на 15—20%, увеличение механич. прочности обожженного кирпича на 15—25%. Оптимальная т-ра прогрева сырца зависит от свойств сырья, типа сушилки и др. Лучшие результаты достигаются при т-ре прогрева 35—47°. Приводятся случаи ухудшения качества кирпича при П высокочувствительных, склонных к структурообразованию глин, что объясняется неравномерным выходом бруса из мундштука вследствие имеющих место при П изменений физ.-мех. свойств сырья (пластичности, связности и др.). Указывается, что в таких случаях необходима предварительная регулировка мундштука, обеспечивающая при новых условиях равномерный выход бруса по поперечному сечению. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 58172. П. Беренштейн

29537. **Стеклофаза в шамотных изделиях. Часть II. Влияние Fe_2O_3 и щелочей на образование муллита и стекла в обожженной глине.** **Бос, Мюллер-Хессе, Швите** (Die Schmelzphase in Schamottesteinen. Teil II. Der Einfluß von Eisen (III)-oxyd und Alkalien auf die Mullit- und Glasbildung in gebranntem Ton. Bose Arun Kumar, Müller-Hesse Hermann, Schwiete Hans-Ernst), Arch. Eisenhüttenwesen, 1957, 28, № 10, 667—670 (нем.)

К чистому каолиниту добавлено 1,9; 3,36; 5,75 и 7,71% Fe_2O_3 или 0,30; 1,66; 3,04 и 5,80 K_2O (в форме ортоклаза), или от 2 + 1,5 до 6 + 3% смеси Fe_2O_3 +

$+K_2O$. Таким образом, составлено 14 синтетич. смесей, которые были тщательно смешаны и обожжены при 1050, 1150, 1250, 1350, 1450 и 1550° с выдержкой 2—14 час. при конечной т-ре. Выдержка в течение 6 час. оказалась в большинстве случаев достаточной для достижения равновесия. Определение минер. состава обожженных образцов производили ионизационным рентгеновским методом, причем содержание стеклофазы (С) определяли по разности путем вычитания (из 100%) кол-ва подсчитанного муллита (М), кристобалита и корунда. Содержание С в пробах, обожженных при 1350—1450°, практически не изменялось; это указывает, что 2-часовая выдержка шамота при т-рах ≥1350° достаточна для максим. муллитизации черепка. Содержание М и кристобалита быстро росло с 1050 до 1350°, достигло при 1350° максимума, а затем содержание кристобалита резко падало, содержание С росло. Содержание М практически не изменялось до 1450°, а далее несколько падало, особенно в шамоте, содержащем 5,75—7,71% Fe_2O_3. Повышение содержания R_2O сказывается на убывании кол-ва М; так, при повышении содержания R_2O с 2 до 8% содержание М в черепке падает с 40 до ~20%. Таким образом, различие в кол-ве плавней в глинах вызывает сравнительно небольшие изменения в составе кристаллич. фаз шамота. Путем выделения из черепка М (методом растворения С в 10%-ном р-ре HF) установлено, что при т-ре обжига 1250° в С находится максим. кол-во Fe_2O_3 (25—60%); при повышении т-ры обжига до 1350° Fe_2O_3 внедряется в решетку М, а С обедняется Fe_2O_3. При дальнейшем повышении т-ры обжига содержание Fe_2O_3 в С вновь постепенно растет, достигая при 1550° 30—40% от всего содержания Fe_2O_3 в глине. Часть I см. РЖМет, 1957, 9531. С. Глебов

29538. **Литой камень (базальт).** Попов (La piedra colada. Popow K. I.), Construcciones, 1957, **13**, № 2, 53—58 (исп.)

Обзор по вопросам изготовления изделий из базальта для хим. и электротехнич. пром-сти. Библ. 16 назв. С. Горелкина

29539. **О прочности спеченного корунда.** Павлушкин Н. М., Стекло и керамика, 1957, № 7, 14—17

Описаны опыты по определению $\sigma_{сж}$ образцов спеченного корунда различных типов и по определению $\sigma_{изг}$ образцов спеченного корунда с обычной, шлифованной и травленой поверхностью. Образцы для испытания на сжатие имели диам. 8—8,7 и высоту 7—8 *мм*. В одном случае средний $\sigma_{сж}$ составлял 312,2, во втором 347,7 *кг/мм²*. Приведены данные о $\sigma_{сж}$ образцов чистого и модифицированного окисью Mg корунда, изготовленного из Al_2O_3, различного типа (обычный, обожженный и электроплавленый) и разной степени дисперсности. $\sigma_{изг}$ измерен для образцов чистого и модифицированного корунда размерами 5×5×35 *мм* и вдвое меньших размеров. $\sigma_{изг}$ больших образцов в среднем составил для чистого корунда 14,2, для модифицированного 45,4 *кг/мм²* $\sigma_{изг}$ образцов меньшего размера модифицированного корунда 55,0 *кг/мм²*. Образцы малого размера с травленой поверхностью имели $\sigma_{изг}$ 60,7 *кг/мм²*, а образцы с полированными гранями 67,5 *кг/мм²*. Приведены сравнительные данные о прочности образцов монокристаллич. корунда. Н. Павлушкин

29540. **О рыхлых разностях хромитов как сырье для производства сводовых хромомагнезитовых огнеупоров.** Зубаков С. М., КазССР Гылым. Акад. хабарлары, Изв. АН КазССР. Сер. горн. дела, металлургии, стр-ва и стройматериалов, 1957, вып. 3, 103—113 (рез. каз.)

Приведены данные о лабор. опробовании рыхлой разности низкосортных хромитов Кемпирсайского месторождения в качестве сырья для сводовых хромомагнезитовых огнеупоров. Дан хим. состав пробы хромита. Микроскопич. исследование показало неоднородность минералогич. состава руды и непостоянство колич. содержания примесей (3—20%) в различных ее образцах. Рекомендуется новая технология предварительной подготовки низкосортных рыхлых кемпирсайских руд, состоящая в их тонком помоле, брикетировании и обжиге при 1500—1600° до получения плотного, прочного и однородного клинкера Н. Полляк

29541. **Служба огнеупоров в электропечах.** Скороход С. Д., Тр. научно-техн. о-ва черной металлургии, 1957, 18, 639—651

29542. **Служба огнеупоров в мартеновском производстве.** Назаров М. П., Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии, 1957, 18, 497—514

29543. **Служба огнеупоров в конвертере, работающем с применением кислорода.** Иванов Е. В., Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии, 1957, 18, 719—724

29544. **Прошлое и будущее карбида кремния.** Батлер (The past and future of silicon sarbide. Butler G. M.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 10, 640—644 (англ.)

Обзор. Библ. 10 назв. А. Новиков

29545. **Опыт применения жароупорного бетона в строительстве колпаковых отжигательных (вакуумных) электропечей.** Альтшулер Б. А., Салманов Г. Д., Сокольский А. Д., Карасев П. П., Огнеупоры, 1957, № 9, 425—429

При применении жароупорного бетона вместо легковесного фасонного шамота в строительстве колпаковых отжигательных вакуумных электропечей подовые части последних (стенды) не требовали ремонта после 60 циклов отжига электротехнич. стали, в то время как стенды из легковесного фасонного шамота после 10 циклов отжига требовали полной перекладки. Для изготовления бетонных блоков и железобетонной связки стенда использовали жароупорный бетон на глиноземистом цементе марки 400 (огнеупорность 1400°) с шамотным заполнителем (огнеупорность 1690°). Приведена технология изготовления бетонных блоков и монтажа стенда. А. Черепанов

29546 К. **Основы изучения силикатов.** Барта, Главач, Прохазка, Шатава (Základní výzkum silikátů. Bárta Rudolf, Hlaváč Jan, Procházka Svante, Šatava Vladimír. Praha, SNTL, 1957, 104 s., il., 9,70 Kčs) (чешск.)

29547 К. **Огнеупорные материалы. Материаловедение и хранение.** Стахурский (Materiały ogniotrwałe. Materiałoznawstwo i przechowywanie. Stachurski Justyn. Warszawa, Pol. Wydawn. Gospodarcze, 1957, 84 s., il., 5 zł.) (польск.)

29548 К. **Керамзит. (Исследования по технологии).** Гервидс И. А., М. Госстройиздат, 1957, 76 стр., илл., 2 р. 65 к.

29549 П. **Обогащение керамического сырья, содержащего окислы титана.** Судзуки, Томидзава, Отиаи, [Kōgё гидзюцуинтё]. Японск. пат. 7032, 27.10.54

Керамич. сырье (глины, каолин, полевой шпат и др.), содержащее окислы Ti и Fe, предложено прокаливать при 600—700°, после чего обрабатывать струей газов, содержащих CO и Cl_2, напр. смесью городского газа с Cl_2. Окислы Ti и Fe при этом вступают в р-цию с CO и Cl_2 и удаляются в виде $TiCl_4$ и $FeCl_3$. М. Гусев

29550 П. **Способ очистки от железистых примесей.** Кувада, Сугихара. Японск. пат. 6121, 25.04.54

Для очистки огнеупорных глин или каолинов от железистых примесей предложено обрабатывать их р-рами $NaHSO_3$, $Na_2S_2O_3$, Na_2SO_3 или солями Zn, Mg, Al тех же к-т. Fe при этом переходит в растворимые соли, которые удаляются с промывными водами. Пример: к 1000 *г* железистого каолина добавляют 1500 *см*³ 3%-ного р-ра $NaHSO_3$; через 3 часа перемешивания взвесь отфильтровывают, промывают водой и получают чистый белый каолин. М. Гусев

29551 П. **Метод получения дисперсных продуктов с большой удельной поверхностью из природных силикатов.** Клёпфер, Фрей, Вейтбрехт, Коль (Verfahren zur Herstellung feinteiliger Produkte mit großer aktiver Oberfläche aus natürlichen Silicaten. Kloepfer Harry, Frey Artur, Weitbrecht Gerhard, Kohl Hans) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 958021, 14.02.57

Метод заключается в нагревании в автоклаве водн. суспензий алюмосиликатных минералов (каолин, галлуазит, монтмориллонит и др.) со щел.-зем. окислами с последующим фильтрованием и сушкой. При обработке бентонитов рекомендуется брать 20—40 вес. ч. CaO на 100 вес. ч. бентонита. После мокрого смешения взятых навесок полученную суспензию обрабатывают при 180—200° в автоклаве в течение нескольких часов. Продукты р-ции отделяют от воды и сушат. В. Кушаковский

29552 П. **Новая борокальцитная керамика, обжигающаяся при низкой температуре.** Данеролль (Nouvelles céramiques borocalciques cuisant à basse température. Daneyrolle Charles-Antoine). Франц. пат. 1125076, 23.10.56

Новая керамика представляет собой белый, просвечивающий типа фарфора твердый материал, остекловывающийся в пределах 1000—1150° благодаря образованию стекловидной фазы, состоящей вначале из бороизвесткового или бороизвестковомагнезиального стекла, которое потом реагирует с другими, входящими в состав керамики, алюмосиликатами. Приводится следующий примерный состав шихты, новой керамики (в %): $CaSO_4$ 26, H_3BO_3 16, SiO_2 52, беложгущейся глины 6. Материалы хорошо смешивают с водой, затем высушивают до остаточной влажности в 5—6%. В таком состоянии масса может храниться. Перед формованием ее слегка увлажняют, добавляют масла или керосина или терпентинного масла. После прессования и сушки изделия могут обжигаться с быстрым подъёмом т-ры до 500°. Чтобы избежать вздутий черепка после диссоциации H_3BO_3, необходим замедленный подъем т-р для завершения р-ций образования боратов. Дальнейший обжиг может протекать нормально, и образовавшееся стекло растворяет кварц и глинозем. Охлаждение может происходить быстро, так как черепок новой керамики обладает большой термостойкостью. С. Туманов

29553 П. **Способ нанесения рельефных изображений на глазурованный фосфор** (Verfahren zum Aufbringen von Reliefverzierungen auf glasierte Porzellanflächen.) [Rosenthal-Porzella A.-G.]. Пат. ФРГ 963852, 16.05.57

Способ состоит в том, что украшение из сырой фарфоровой массы с малым коэф. расширения, полученной отпрессовкой в гипсовой форме, накладывается на поверхность обожженного фарфора и с помощью глазури закрепляется в политом обжиге. С. Туманов

29554 П. **Смесь для изготовления электрического сопротивления.** Сайто, Хаяма. Японск. пат. 6080, 29.08.55

К CdO, прокаленному в электрич. вакуумной печи при 800°, добавляют глину или бентонит. К полученной смеси в качестве связки добавляют 3% фенольной смолы. Из смеси формуют образцы и обжигают. В зависимости от т-ры и продолжительности обжига, а также атмосферы печи величина сопротивления составляет 0,1—100 *ом*. Содержание CdO в составе может быть 30—50%. М. Гусев

29555 П. **Окислы металлов с высокой магнитной проницаемостью.** Карасава, Комацу, Канадзава [Токё дэнки кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 6789, 23.09.55

Смесь порошков с величиной зерна, проходящей через сито 100—200 меш и состоящей в вес.%): CuO 1—5; MnO 0,5—4; NiO 2—6; ZnO 10—16; BaO 0,5—6; CoO 0—2 и остальное Fe_2O_3, хорошо перемешивают и из нее формуют образцы, которые обжигают при 1250—1300° до полурасплавленного состояния. М. Гусев

29556 П. **Процесс приготовления магнитного порошка.** Миллер (Process for making magnetic powder. Miller Paul M.) [National Cash Register Co.]. Пат. США 2766211, 9.10.56

Железную окалину (О), измельченную до —325 меш, нагревают до т-ры 330—650° в инертной атмосфере, в частности в атмосфере N_2. После 4—5-часовой выдержки нагретый материал охлаждают до комнатной т-ры, поддерживая избыточное давление инертного газа (N_2) $\sim$40 *мм* вод. ст. Наиболее предпочтительная т-ра термообработки 0—350°. Получаемый при этом магнитный порошок (МП) обладает коэрцитивной силой 200 *э* и остаточной магнитной индукцией 600 *гс*. При более высоких т-рах продолжительность термообработки снижается выше; т-ры 425° остаточная магнитная индукция МП начинает уменьшаться, при повышении т-ры до 540° уменьшается и коэрцитивная сила. О получают нагреванием Fe на воздухе до т-ры красного каления. Особенно пригодна по хим. составу и размеру частиц О, полученная при волочении проволоки, приготовленной из стали, содержащей 0,90—0,40% С. Хорошим материалом для получения О могут служить и легированные стали. Л. Херсонская

29557 П. **Плотные изделия из бурого корунда** (Pièces compactes en corindon brun) [Les Abrasifs du Sud-Ouest]. Франц. пат. 1126014, 13.11.56

Предлагается изготовлять из бурой разновидности отмагниченного электрокорунда (Э) плотные термостойкие огнеупорные изделия, обладающие высокой механич. прочностью и термостойкостью. При формовке изделий из полусухих масс в качестве временной связки используется декстрин, патока и т. п. в кол-ве $\sim$200 *г/л* воды. Крупность зерен Э может увеличиваться и достигать 2—5 *мм* с увеличением размеров изделий. Для изделий весом <5 *кг* рекомендуется брать (в %): Э 0—2 *мм* 75 и микронника 25, для изделий до 20 *кг* зерен Э 2—5 *мм* 30, 2—0 *мм* 50 и микронника 20. Изделия прессуют с одновременной вибрацией при давл. 4000—5000 *кг/см*². При обжиге подъем т-ры до 300° производят со скоростью от 30—40 *град/час*, до 1300—500—600 *град/час*, затем 200—300 *град/час* с выдержкой при 1500—1600° в течение 1 часа; охлаждение — со скоростью 200—300 *град/час*. Свойства изделий: об. в. $\geqslant 3,5$ *г/см*³, $\sigma_{сж}$ 1000—2000 *кг/см*², $\sigma_{разр}$ 100—150 *кг/см*², термостойкость >30 воздушных теплосмен, огнеупорность $>1900°$. А. Новиков

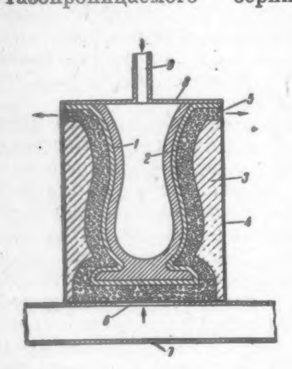
29558 П. **Устройство для предварительного подогрева пресс-формы для формовки изделий из керамической массы.** Иосида. Японск. пат. 6281, 7.09.55

Предлагается приспособление для подогрева пресс-формы для формовки изделий из керамич. массы. В пространстве между крышкой камеры и внутрен-

ней перегородкой, разделяющей эту камеру примерно на две равных части, размещено нагревательное устройство. Нагревание осуществляется электрич. током или сухим насыщ. паром. Между перегородкой и днищем помещается керамич. масса. М. Гусев

29559 П. Форма для отливки изделий особенно из керамических масс. Зипрат (Gießrom für Formkörper, insbesondere aus keramische Rohmaterial. Sieprath Heinz). Пат. ФРГ 962595, 25.04.57

Для формования полых изделий (горшков ваз, чаш) в целях ускорения набора черепка, сушки форм, а также экономии гипса рекомендуется применение многослойной формы. 1-й внутренний слой толщиной ~10 *мм* состоит из гипса *1*, 2-й из цементированного газопроницаемого зернистого материала (песок, стекло) *2*; 3-й газонепроницаемый слой из тонкого песка со связующим *3*. Этот слой закрывается бандажом *4*. 3-й и бандажный слой имеют два верхний боковых отверстия *5* для выхода, напр. воздуха и паров. воды. Бандаж имеет нижнее отверстие *6*, соединяющее форму с трубой *7*, по которой подается нагретый воздух. Форма герметически может закрываться верхней крышкой *8* с патрубком *9*, через который шликер может подаваться под давлением. В трубе *7* вместо подогретого воздуха может создаваться вакуум. Опыты показали, что отливка в таких формах толстостенных изделий вместо 8 час. протекает за 1—1/2 часа.



С. Туманов

29569 П. Способ подготовки шамотной массы. Росс [Асахи Гарасу Кабусики Кайся]. Японск. пат. 6036, 20.09.54

Предлагается способ подготовки полусухой шамотной массы, состоящей из 60% молотого шамота и 40% пластичной глины, с добавкой 6—20% H_2O; в воду предварительно вводят растворимое стекло, Na_2CO_3 или NH_4OH. Масса смешивается в бегунах, помещающихся в герметически закрытом кожухе, из которого выкачивается воздух до образования вакуума 740—750 *мм* рт. ст. Из вакуумированной массы готовят шамотные изделия по полусухому или полупластичному методу. В случае необходимости накопления вакуумированная масса из кожуха бегунов пересыпается в другую вакуум-мешалку, где из массы дополнительно удаляется оставшийся воздух; далее масса используется, как обычно, однако формовка изделий производится также под вакуумом. Полученные изделия имеют кажущуюся пористость в пределах 7—20%. М. Гусев

29561 П. Термостойкая футеровка печи из керамических материалов. Егер (Hochhitzebeständige Ofenauskleidung aus keramischem Werkstoff. Jaeger Gustav) [Deutsche Gold- und Silber-Scheidenstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 954282, 13.12.56

Для повышения термостойкости футеровки предлагается собирать ее из отдельных керамич. изделий, не применяя цементирующей связки. Тепловые напряжения в футеровке тем меньше, чем меньше размеры изделий, ее составляющих. Скреплять изделия можно при помощи пазов и шпонок, проволоки или стержней. Крепление при помощи проволоки или стержней осуществляется путем пропускания последних через отверстия в изделиях. Изделия и скрепляющие стержни можно изготовлять из высокоогнеупорных окислов (BeO, ZrO_2, TiO_2, Al_2O_3) или их соединений (шпинель, силикаты). Скрепляющие токопроводящие материалы (проволока, угольные или графитовые стержни) могут быть использованы в качестве нагревателей. Применяя пористые и плотные керамич. изделия, можно получать футеровки с заданной теплопроводностью. В. Кушаковский

29562 П. Производство алюмосиликатных огнеупоров на кордиеритовой связке. Фукуи [Осака ёгё кабусики кайся]. Японск. пат. 4933, 9.08.54

Для образования кордиеритовой связки в шихту алюмосиликатных огнеупоров полусухого прессования, состоящую из (в вес.А): шамота 60, агальматолита 20, каолина 20, добавляют (сверх 100%) 5—10% в-ва, содержащего MgO, напр. MgO из морской воды, серпентинита, перидотита из расчета 1—5% MgO в продукте. Размер зерен добавки должен быть < 35 μ. После обжига на 1380° готовые изделия имеют термостойкость в 4—5 раз выше, чем обычные шамотные изделия. М. Гусев

29563 П. Производство хромомагнезитовых огнеупоров с использованием окиси магния, полученной из морской воды или рапы. Оикава. Японск. пат. 6442, 9.10.54

К морской воде, рапе или другим рассолам добавляют $Ca(OH)_2$ (или NaOH, или гашеный доломит) из расчета 112 *кг* 92%-ной $Co(OH)_2$ на 1 $м^3$ соленой воды конц-ией 3,4° Bé и 100 *кг* порошка хромита (или Cr_2O_3). После перемешивания в течение 2 час. взвесь оставляют осесть в течение ~1 часа. По оседании отфильтровывают и просушивают осадок. Сухой осадок смешивают с коксом из расчета 40 *кг* кокса на 100 *кг* осадка, смесь обжигают при т-ре > 1500° и получают хромомагнезитовый клинкер. М. Гусев

29564 П. Производство хромомагнезитовых огнеупоров. Нагатани [Осака ёгё кабусики кайся]. Японск. пат. 3775, 28.06.54

Способ произ-ва хромомагнезитовых огнеупоров (ХО) заключается в следующем. Приготовляют клинкер из порошка хромита и магнезита (1 : 1), замешанных на 6%-ном р-ре $MgCl_2$ (30° Bé). Клинкер обжигают при 1650°, размалывают и приготовляют порошок из двух фракций с размером зерен < 0,4 и < 4 *мм*. Безобжиговые ХО прессуют под давл. 1050 *кг/см²* из шихты состава (в вес. %): тонкой фракции клинкера 26, грубозернистой 62, хромита молотого 8, каустич. магнезита с зерном размером < 0,4 *мм* 4; к шихте добавляют 3 вес.% р-ра $MgCl_2$ (30° Bé). Спрессованные огнеупоры после сушки имеют пористость ~9%, об. в. 3,22 *г/см³*, т-ру начала размягчения под нагрузкой 2 *кг/см²* 1630°, высокую термостойкость. М. Гусев

29565 П. Производство огнеупорного кирпича. Томита, Ивабаяси [Токё егё кабусики кайся]. Японск. пат. 5093, 14.08.54

Способ произ-ва огнеупорного кирпича из шихты состава (в вес. %): молотого кварца с зернами 0,6—8 *мм* 10—80, агальматолита с зернами <3,5 *мм* 90—20. Массу замешивают на 5%-ном р-ре сульфитно-спиртовой барды; изделия прессуют полусухим способом, сушат, обжигают при 1350°. Свойства изделий: об. вес. 1,98 *г/см³*, $\sigma_{сж}$ 185 *кг/см²*. М. Гусев

29566 П. Производство углеродистых огнеупоров. Усигоме, Хаяси, Томита, Като, Симамура, Курасаки, Ватанабе, Косима, Арига, Хияма. Японск. пат. 8279, 16.11.55

Способ произ-ва углеродистых огнеупоров с повышенным сопротивлением против окисления при нагревании на воздухе отличается следующим: к углеродистому сырью (кокс, антрацит, древесный или ретортный уголь, графит) добавляют буру, полевой шпат, порошок стекла или их смесь в отношении: углероди-

стые в-ва: добавки = 2 : 1, замачивают смесь водой и формуют из нее брикет. После сушки брикет обжигают при т-ре > 1200° в засыпке из антрацита или кокса. Обожженный брикет размалывают до зерна < 3 *мм*, добавляют к порошку 5—10% углеродистых в-в и 30—35% связующей глины, формуют из массы изделия пластичным способом и вторично обжигают в засыпке из кокса. Обожженные изделия имеют $\sigma_{сж}$ > 300 *кг/см²* и в 1,5—2 раза более устойчивы против окисления, чем обычные углеродистые изделия из кокса. М. Гусев

29567 П. **Производство огнеупоров для футеровки вращающихся цементных печей. Мада, Миядзава** [Иваки сэмэнто кабусики кайся]. Японск. пат. 8435, 21.12.54

Способ изготовления кирпича для футеровки вращающихся цементных печей отличается тем, что шихта составляется из (в вес. ч.): молотого портландцементного клинкера с зернами 0,6—2,5 *мм* 1—2, портланд-цемента 1, железной окалины 0,10—0,15. Смесь затворяют на воде, изделия прессуют под давл. 1000 *кг/см²*, выдерживают в течение 7 суток во влажной атмосфере, просушивают и обжигают при 1400°. Полученные кирпичи не рассыпаются (из-за образования γ-$2CaOSiO_2$) и имеют $\sigma_{сж}$ > 200 *кг/см²*. М. Гусев

29568 П. **Производство огнеупоров с высокой щелочеустойчивостью. Есики, Мацумото, Осири** [Асахи гарасу кабусики кайся]. Японск. пат. 7731, 24.10.55

Шихта щелочеустойчивых огнеупоров имеет состав: (в вес. %): шамота 70, пластичной огнеупорной глины 18, альбита $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, или жадеита $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, или нефелина $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 12. Перемешанную смесь увлажняют, прессуют, сушат и обжигают при 1300—1500°. Свойства огнеупоров: кажущаяся пористость 12—18%, $\sigma_{сж}$ 700—780 *кг/см²*. М. Гусев

29569 П. **Способ производства теплопроводной огнеупорной замазки на основе карбида кремния. Кавасима, Накамура.** Японск. пат. 1291, 11.03.54

Теплопроводную замазку для соединения стенных блоков для обмуровки паровых котлов и мест соединения паровых труб со стенками предложено изготовлять следующим образом. Порошок SiC обрабатывают р-ром NaOH для удаления свободного Si, затем удаляют примесь графита путем отмучивания. Составляют смесь (в вес. %): очищ. SiC 30—60, NaOH, Na_3SiO_3 (или другое щел. соединение) 5—25, глицерин (или другое органич. вяжущее в-во) 5—25. Смесь тщательно перемешивают и используют как замазку. Пример смеси (вес. %): х. ч. SiC 65, Na_2SiO_3 18, Fe_2O_3 5, глицерин 7, касторовое масло 5. Теплопроводность такой замазки 229 *кал/см сек град*, $\sigma_{сж}$ 810 *кг/см²*, $\sigma_{изг}$ 82 *кг/см²*, пористость 30%. М. Гусев

29570 П. **Изготовление теплоизоляционных огнеупоров. Фудзи, Исидо.** Японск. пат. 86, 10.01.56

К порошку какого-либо огнеупорного материала, содержащего SiO_2, Al_2O_3, Cr, MgO, или к смеси этих порошков добавляют р-р растворимого стекла с молярным отношением SiO_2 к щелочи ~ 2. Затем добавляют некоторое кол-во пенообразователя и ускорителя затвердевания растворимого стекла, напр. Na_2SiF_6. Всю смесь хорошо перемешивают и заливают в форму. Когда смесь затвердеет, ее вынимают из формы, просушивают. После просушки блоки помещают в р-р какой-либо минер. к-ты и нейтрализуют. Затем их промывают водой, сушат и обжигают. Пример. Смесь приготовляют из 800 *г* диаспора и 400 *г* 25%-ного р-ра растворимого стекла (с молярным отношением SiO_2 к щелочи, равным 3,2). Смесь тщательно перемешивают и добавляют в качестве пенообразователя натриевую соль сульфаэфиров высших спиртов в таком кол-ве, чтобы об. вес огнеупоров после их сушки был равен 0,5. Затем добавляют Na_2SiF_6 в кол-ве 4% от содержания в смеси растворимого стекла. Все это вновь тщательно перемешивают, заливают в формы и на несколько часов оставляют в покое. Спустя несколько часов изделие вынимают из формы, просушивают при 110°, затем погружают в HCl, после чего промывают водой, вновь просушивают и обжигают при 1300°. Полученный материал имеет огнеупорность 1885°, об. в. 0,52, $\sigma_{сж}$ 8,4 *кг/см²*, теплопроводность 0,12 *ккал/м час град* (при средней т-ре 200°). М. Гусев

29571 П. **Производство жароупорных кислото- и маслостойких труб. Такуми.** Японск. пат. 1535, 3.03.56

К 70 вес. ч. смеси молотой глины и диатомита (1 : 1) добавляют 30 вес. ч. растворимого стекла и хорошо размешивают; к смеси можно добавлять ускоритель схватывания. Полученную вязкую массу наносят на листовое стекло слоем 9 *мм*. После схватывания массы слой отделяют от стекла и сгибают, изготовляя цилиндрич. трубы. Полученные трубы выдерживают т-ру 1200°, обладают электроизоляционными свойствами, кислото- и щелочеустойчивостью и могут быть использованы как дымовые, а также для устройства трубопроводов для к-т, слабых щелочей и масел. В. Зломанов

29572 П. **Производство жароупорных кислото- и маслостойких труб. Такуми.** Японск. пат. 1536, 3.03.56

К 60 вес. ч. смеси молотой глины и диатомита (1 : 1) добавляют 10 вес. ч. смеси стеклянного волокна, асбеста и листовой слюды (1 : 1 : 1) и 30 вес. ч. растворимого стекла; добавляют к смеси также небольшое кол-во ускорителя схватывания. Из полученной массы формуют цилиндрич. трубы диам. 10 *см*, длиной 90—180 *см*, с толщиной стенок 1 *см* и сушат. Трубы выдерживают т-ру 1200°, обладают электроизоляционными свойствами и хим. стойкостью. В. Зломанов

29573 П. **Нитрид кремния. Эразмус, Форгенг** (Silicon nitride. Erasmus Hendrik D., Forgeng William D.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2750268, 12.06.56

Способ изготовления абразивного инструмента из нитрида кремния (НК), отличающийся следующим: порошки металлич. Si или FeSi, содержащего ⩾ 65% Si с добавкой до 50% SiC или без нее прессуют в виде абразивных кругов на связке из глюкозы, обжигают круги при 1100—1600° в среде N_2 или NH_3 в течение 24—108 час. и получают изделия, состоящие из НК: SiC ⩾ 2 : 1. Можно также получать НК в порошке путем обжига порошка металлич. Si или его смеси с SiC в атмосфере N_2 с последующим использованием НК в виде пасты и в войлочных кругах. Круги, бруски и шлифовальная шкурка из НК изготовляются обычными методами с применением керамич. плавящихся связок, магнезиальных или органич. клеев. По микротвердости НК соответствует SiC, по шлифующим свойствам при полировании чугуна, сплава Co-Cr-W и рубина превосходит SiC и электрокорунд. Н. Згонник

29574 П. **Материал для заточки и шлифовки режущего инструмента. Хагихара.** Японск. пат. 3292, 16.05.55

К 10 вес. ч. порошка Cr_2O_3 добавляют 2—4 ч. $Na_2SiO_2 \cdot 5H_2O$ и 0,2—0,7 ч. какого-либо полифосфата, напр. гексаметафосфата натрия ($Na_6P_6O_{18}$). Эту смесь наносят на стеклянную пластинку и прокаливают при 300—400°. М. Гусев

29575 П. **Абразивные изделия из плавленого глинозема и способ их изготовления. Рассел** (Schleifkörper aus geschmolzenen Tonerdekörnern und Ver-

fahren zu ihrer Herstellung. Russel Henry) [The Carborundum Co.]. Пат. ФРГ 960435, 21.03.57

Способ изготовления абразивных кругов повышенной стойкости, обладающих самозатачиванием и малым тепловыделением при шлифовании, отличается тем, что: 1) в качестве фриттованной связки применяются щел. боросиликаты, содержащие 1,5—5,0% Li_2O с повышенным содержанием SiO_2 (60—69%) и B_2O_3 (13%), состоящие, напр. из (вес. %): SiO_2 58,1, полевого шпата 0,08, Al_2O_3 0,05, B_2O_3 20,3, криолита 7,6, KNO_3 3,5, CaF_2 0,02, талька 2,16, Li_2CO_3 6,91; 2) формовка изделий производится полусухим прессованием; 3) обжиг ведется при 1000° и ниже в течение 10 час. Связка обладает высокой адгезионной способностью. Низкая т-ра обжига позволяет изготовлять высокопрочные круги, армированные стальной арматурой, а также шлифовальные головки с заформованными в них валиками. Н. Згонник

29576 П. Шлифующие и полирующие тела для обработки массовых изделий во вращающихся барабанах. Нанн, Хегер (Schleif und Polierkörper für die Bearbeitung von Massenartikeln in umlaufenden Behältern. Nann Hermann, Heger Gottfried) [Metallgeselschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 965192, 6.06.57

Для шлифования и полирования массовых мелких деталей, которые прежде приходилось обрабатывать вручную, напр. пластинок из трансформаторной стали для якорей мелких моторов и др., предлагается использовать шлифующие и полирующие тела в виде зерен, состоящих из природной или искусств. пемзы. Поверхность и открытые поры зерен заполняются шлифующим материалом, напр. мелкозернистым корундом всухую или мокрым способом. Детали вместе с зернами пемзы, пропитанными абразивом, помещают в барабан и подвергают шлифовке путем вращения. По окончании обработки отделение деталей от шлифующих тел производится рассевом. Н. Згонник

29577 П. Производство искусственных минералов, близких по структуре к наждаку. Ямагути. Японск. пат. 7736, 22.11.54

Смесь боксита с пиритными огарками и небольшой добавкой глины, имеющую хим. состав (в вес. %): Al_2O_3 40—90, Fe_2O_3 5—40, SiO_2 1—15, $CaO + MgO + TiO_2$ 0—15, размалывают в шаровой мельнице мокрого помола, обезвоживают, формуют под давлением в брикеты и по высушивании обжигают при 1500—1800° до спекания. Структура полученного материала близка к структуре наждака. М. Гусев

29578 П. Защита графитовых огнеупоров от окисления. Ямаути, Судзуки. Японск. пат. 3485, 15.06.54

Для защиты графитовых огнеупоров, в частности тиглей, от окисления рекомендуется покрытие их жидкой обмазкой, замешанной на воде, состоящей из (в вес. ч.): SiO_2, 100, Al_2O_3 19,5, $K_2O + Na_2O$ 8, порошка SiC 20. После высушивания обмазки изделия прокаливают и их поверхность покрывается защитной глазурью. Стойкость глазурованных графитовых тиглей в службе в 2—3,7 раза выше, чем неглазурованных. М. Гусев

Стекло

Редакторы *О. К. Ботвинкин, С. И. Горалкина, С. И. Иофе*

29579. «Идеальные» и «реальные» стекла. Ботвинкин О. К., Сб. статей Всес. заочн. политехн. ин-та, 1957, вып. 19—20, 118—121

Рассматриваются вопросы строения стекла (С). Понятие структуры С включает 3 основных элемента: 1) макроструктуру; 2) участки каркаса С, обладающие правильной внутренней структурой—сложные анионы в сочетании с собственными катионами; 3) внутреннее строение агрегатов, образующих как расплав, так и каркас С. Двух- и более компонентные С всегда характеризуются неизбежным появлением в расплаве участков с различной конц-ией компонентов. «Реальные» С всегда содержат макроучастки, отличающиеся неоднородностью свойств. Приблизить «реальное» стекло к «идеальному» можно за счет перехода к высокотемпературной варке С, широкого применения различных гомогенизаторов, улучшением стойкости огнеупорных материалов при повышенных т-рах. Структура С не является беспорядочной пространственной сеткой, а определяется сочетанием анионных группировок, характерных для отдельных хим. соединений. Легкость разрушения каркаса С при повышении т-ры указывает на наличие слабых полярных связей между анионными группировками и на гомеополярный тип связей между анионными группировками и на гомеополярный тип связи внутри анионов. В заключение сделан вывод об отсутствии упорядоченных элементов структуры С-кристаллитов. И. Михайлова

29580. Строение натриево-, калиево- и литиево-фосфатных стекол. Уэстман, Гартаганис (Constitution of sodium, potassium, and lithium phosphate glasses. Westman A. E. R., Gartaganis P. A.), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, 40, № 9, 293—299 (англ.)

Нейтральные щелочно-фосфатные стекла (С) плавились в платиновом тигле. Исходные материалы были комбинацией орто- и метафосфатов или щел. карбонатов и фосфорной к-ты. Смесь нагревалась в течение 30 мин. и затем быстро охлаждалась между двумя холодными медными блоками. Калиево- и натриево-фосфатные С были весьма гигроскопичны и легко растворялись в воде; литиево-фосфатные С плохо растворялись в воде, но легко растворялись в 0,5 н. HCl. Строение полученных фосфатных С определялось хроматографич. методом. Полученные результаты подтверждают сделанные ранее выводы, за исключением того, что циклич. фосфаты обнаружены в р-рах С, имеющих или приближающихся к составу метафосфатных С. Н. Павлушкин

29581. Исследование системы $Na_2O—TiO_2—SiO_2$ в области стекол. Ботвинкин О. К., Миронова М. Л., Стекло. Информ. бюл. Ин-та стекла 1957, № 2 (96), 14—23

Для приготовления образцов применялся кремнезем в виде тонкого порошка, полученного из горного хрусталя (99,98% SrO_2), TiO_2, содержащая 99,75% TiO_2, и х. ч. углекислый натрий. Смеси сплавлялись в силитовой печи в платиновых тиглях. Однородность стекол контролировалась методом центрифугирования. Состав большей части стекол контролировался хим. анализом. Для изучения фазовых равновесий применялся метод закалки. Для определения т-ры ликвидуса расплавов использовался визуально-политермич. метод Бергмана. Идентификация кристаллич. фаз производилась кристаллооптич. методом. Предварительными опытами было установлено, что большинство стекол системы при повторной термич. обработке становятся глушеными. В результате проведенного исследования установлено, что в области стекол системы $Na_2O—TiO_2—SiO_2$ имеется 6 полей устойчивости различных фаз, найдено 5 тройных точек, установлено образование 2, не известных ранее тройных соединений состава $Na_2O \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$ и соединений $Na_2O \cdot 2TiO_2 \cdot 6SiO_2$ плавящихся с разложением на TiO_2 и жидкость. Н. Павлушкин

29582. Некоторые замечания об ортосиликате и ортогерманате свинца и их стекловании. Меркер, Вондрачек (Einige Bemerkungen zum Bleiortho-

silikat und — germanat und deren Glasigkeit. Merker Ludwig, Wondratschek Hans), Glastechn. Ber., 1957, 30, № 11, 471—473 (нем.; рез. англ., франц.)

29583. **Металлы платиновой группы в стекле.** Хоз (The platinum metals in glass. Hawes M. G.), Platinum Metals Rev., 1957, 1, № 2, 44—48 (англ.)

В последнее время установлено, что Pt, введенная в состав стекла в тонкодисперсном состоянии, окрашивает его в разные цвета в зависимости от состава основного стекла и от состояния платины; механизм окрашивания стекла Pt такой же, как и при получении золотого или медного рубина. Окраска стекла Pt происходит при термич. обработке. Величина коллоидных частиц составляет от 60 до 243 А. При чрезмерно длительной термич. обработке получается непрозрачное (глушеное) стекло. Pd придает стеклам сначала желто-коричневую ионную окраску, а при больших конц-иях Pd получается темно-серый и коричневый цвета. Rh также присутствует в стекле, главным образом в ионной форме, давая желтую, персиковую, янтарную и оранжевую окраску; при высоких конц-иях металлич. Rh дает серую окраску. Pt в силикатных и боратных стеклах дает серую окраску; в фосфатных стеклах получается желтый, оранжевый или коричневый цвет. При конц-ии Pt > > 0,1% она выпадает в виде кристаллов, в результате чего получаются авантюриновые стекла. Установлено, что присутствие зародышевых центров платины в стекольном расплаве вызывает разделение стекла на две фазы. Дан обзор патентов по применению металлов платиновой группы в стеклах. Введением Pd получают фоточувствительные стекла. Конц-ия Pd составляет ~0,01%, Au или Ag ~0,02%; добавление кремнефтористого натрия к стекольному расплаву образует опаловый фон для изображения. Применение Ru дает красные и черные стекла, глазури и эмали. В свинцово-боросиликатных и свинцово-силикатных стеклах Ru дает оттенки от розового до красновато-черного. Изучение механизма окраски стекла металлами платиновой группы имеет практич. значение в произ-ве декоративных, оптич. и бесцветных стекол, служащих для защиты от излучения.

Э. Житомирская

29584. **Влияние степени химической неоднородности стекломассы на кристаллизационные свойства стекла.** Сообщение I. Ботвинкин О. К., Камцева Л. А., Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1957, вып. 38, 3—17

См. РЖХим, 1956, 13631.

29585. **Термическая подготовка стекольных шихт.** Коновалов В. В., Чечеткин В. И., Зализняк Д. В., Фирер М. Я., Стекло и керамика, 1957, № 7, 1—6

Работа проведена в целях ускорения и улучшения процесса варки стекла (С). Шихта (Ш) предварительно термически подготавливалась и подавалась в печь (П) в виде горячих спеков с т-рой 800—900°. Проведенные опыты позволяют ожидать значительного сокращения продолжительности варки С. Для термич. подготовки (спекания) стекольной Ш использован метод каталитич. сжигания газа непосредственно в слое Ш на специальных устройствах с прососом газа. Для обеспечения процесса спекания в Ш вводят разрыхлители в виде 10% опилок или торфяной крошки, Ш увлажняется в пределах 11—15% и затем подвергается спеканию в агломерационной чаше. Подробно изучалось влияние различных видов разрыхлителей, кол-ва сульфата в Ш, степени увлажнения, высоты спекаемого слоя, кол-ва просасываемой газо-воздушной смеси на скорость спекания стекольной Ш. На основании проведенной работы следует, что использование горячих спеков для питания Ш ванной П позволит увеличить ее производительность, снизить уд. расход тепла на единицу продукции и удлинить срок кампании П вследствие почти полного вывода агрессивных газов из плавильного пространства П.

Н. Павлушкин

29586. **Влияние гидратации компонентов стекольной шихты на ее способность к расслоению при транспортировке и загрузке.** Гантуа (L'influence de l'hydratation de certains constituants de la composition à verre sur les manipulations de celle-ci. Gantois M.), Silicates industr., 1957, 22, № 9, 461—467 (франц.)

Доказывается, что увлажнение шихты (Ш), предотвращающее ее расслоение и распыление при перевозке и загрузке, является эффективным только в том случае, когда т-ра Ш на выходе из смесителя > 33°. При более низкой т-ре образуются гидраты углекислого и сернокислого Na с присоединением воды, играющей в Ш роль связующего, вследствие чего Ш вновь становится сыпучей. На основании теплового баланса подсчитывается т-ра Ш обычного оконного стекла и рекомендуются мероприятия, поддерживающие ее на уровне, превышающем > 33°.

В. Полляк

29587. **Определение содержания в стекле окислов алюминия и кальция бесстружковым методом.** Колобова К. К., Герасимова В. А., Научно-иссл. тр. Всес. н.-и. ин-та стекл. волокна, 1957, сб. 5, 129—132

Описана методика определения Al_2O_3 и CaO в известково-натриевом стекле (С) с применением бесстружкового метода и с помощью реактива стильбазо. Длительность одного определения — 25—30 мин. Точность определения содержания Al_2O_3 и CaO в С удовлетворяет требованиям произ-ва. Библ. 9 назв.

И. Михайлова

29588. **Некоторые аспекты вязко-упругих свойств стекла и его структура.** Кербн (Some aspects of the visco-elasticity of glass and its structure. Kirby P. L.), J. Soc. Glass Technol., 1957, 41, № 198, T95—T116 (англ.)

Стекла нельзя классифицировать как абсолютно упругие твердые тела или идеально текучие жидкости. Обсуждаются реологич. свойства стекла и сделана попытка вывести изменение этих свойств при т-рах, лежащих ниже и выше интервала размягчения. Замедленная упругая деформация может быть изображена ф-лой $S/S_0 = a \lg t$, где S_0 — максим. задержанное напряжение, S — напряжение в период времени t; при комнатной т-ре указанная зависимость становится линейной. При более высоких т-рах максимум в спектре релаксации выражается ур-нием $\lg S/S_0 = at$. Мгновенный модуль упругости G_1 уменьшается с изменением т-ры вследствие термич. расширения материала, а также благодаря меньшей затрате энергии при повышенных тепловых флуктуациях. Дается качеств. объяснение реологич. поведения стекол в зависимости от изменения внутри структуры стекла; в этой связи рассматривается также явление «стабилизации». Дана температурная зависимость четырех основных вязко-упругих параметров: G_1, модуля релаксации G_2 и соответствующих коэф. вязкости η_2 и η_3.

А. Бережной

29589. **Сравнение измерений плотности и показателя преломления, проведенных различными лабораториями методами текущего контроля.**— (The comparison of measurements of density and refractive index carried out in different laboratories on apparatus used for normal routine testing.—), J. Soc. Glass Technol., 1956, 40, № 194, 60P—69P (англ.)

Проведен анализ повторимости результатов определений плотности и показателя преломления одних и

тех же стекол. Определения проводились в 9 разных лабораториях обычными методами. Плитки оптич. стекла с плотностью ~2,5; 3,0 и 3,9 $г/см^3$ были разрезаны на образцы ~ 15 × 15 × 10 *мм*. В шести лабораториях определения проводились по методу гидростатич. взвешивания, в трех — по иммерсионному методу. Отклонения в определениях отдельными лабораториями составляли 4,8; 7,0 и $10,7 \times 10^{-4}$ в зависимости от типа стекла. Для определения показателя преломления были использованы 4 типа оптич. стекла в виде плиток толщиной от 13 до 25 *мм*, которые разрезались на образцы 25 × 25 *мм*. Проведенные измерения в разных лабораториях показали, что отклонения в определении показателя преломления составляют 0,0001 и 0,0002. Как показывает анализ полученных данных, точность определения плотности и показателя преломления позволяет для обычного стекла улавливать отклонения по составу (в %): Na_2O 0,08—0,06, CaO 0,04—0,03. Таким образом, оба метода являются достаточно чувствительными для применения их при текущем контроле произ-ва. Н. Павлушкин

29590. **Парамагнитный резонанс и оптическое исследование силикатных стекол и плавленого кварца, окрашенных рентгеновскими лучами. Виринген, Катс** (Paramagnetic resonance and optical investigation of silicate glasses and fused silica, coloured by X-rays. Wieringen J. S., van, Kats A.), Philips Res. Repts, 1957, 12, № 5, 432—454 (англ.; рез. нем., франц.)

Сообщается о результатах опытов по облучению рентгеновскими лучами при комнатной т-ре и т-ре жидкого азота силикатных и двух- и трехкомпонентных стекол состава (в %): A_2O 30, SiO_2 70 и A_2O 15; RO 15, SiO_2 70, где A — Li, Na, K, Rb или Cs, а R — Be, Mg, Ca, Sr, Ba. Были получены окрашенные центры, оптич. свойства и парамагнитный резонанс которых подвергались изучению. Все стекла обнаружили два максимума парамагнитного резонанса, приписываемые двум различным окрашенным центрам; оба центра имеют спин, равный $^1/_2$, и лежат в местных электрич. полях очень низкой симметрии. Проведено сравнение с результатами оптич. измерений. В щел. силикатных стеклах относительные интенсивности электронного максимума парамагнитного резонанса (МПР) уменьшались в последовательности: Li-Na-K-Rb-Cs. Измерялись оптич. и парамагнитные свойства плавленого кварца, облучавшегося рентгеновскими лучами при комнатной т-ре; при этом были также обнаружены два МПР. Поведение плавленого кварца сильно зависело от содержания в нем воды. А. Бережной

29591. **Причины растрескивания изделий из накладных молочных стекол.Варгин В. В., Красоткина Н. И.**, Стекло и керамика, 1957, № 7, 8—11

Для изучения характера явлений, наблюдаемых в молочных стеклах (С) при отжиге, исследованы С простых систем $Na_2O — SiO_2$; $K_2O — SiO_2$ с добавками F. Образцы длиной 100 *мм* и диам. 5—6 *мм* подвергались тепловой обработке в муфеле; часть образцов нагревалась до 500°, другая — до 780°. Измерение термич. расширения (ТР) образцов проводилось на кварцевом дилатометре. При небольших добавках F к С состава $Na_2O \cdot 3SiO_2$, нагретым предварительно до 500°, ТР увеличивается по сравнению с С, не содержащими F. При добавках 6—9 ч. F ТР С выше, чем у исходного С, но ниже, чем у С с добавкой 3 ч. F. При добавлении 12 ч. F ТР уменьшается. Т-ра размягчения С при добавках 3—9 ч. F ниже, а при добавках 12 ч. F выше т-ры размягчения исходного С, не содержащего F. У образцов, предварительно нагретых до 780°, кривые расширения при 200—220° дали резкие перегибы. Исследование силикатов натрия с большим содержанием кремнезема, в которые на 100 ч. С вводилось 6 ч. F, показало, что при нагревании образцов до 780° рост коэф. расширения происходит лишь в стеклах, содержащих > 2 молекул SiO_2 на 1 молекулу Na_2O. Исследованы также стекла системы $K_2O — SiO_2$ и С сложного состава. Результаты исследования позволили наметить правила подбора составов молочных С, в которых не происходит выделения кристаллов кремнезема. Введение в качестве щел. окисла K_2O вместо Na_2O приводит к уменьшению кристаллизации кремнезема. Исходя из кристаллохим. представлений, приводится объяснение процессу растрескивания накладных С. Н. Павлушкин

29592. **Критерии для оценки установки контрольно-измерительной аппаратуры на стеклоплавильных печах. Катальфамо** (Criteri per la strumentazione di forni per vetro. Catalfamo Antonio), Strum. e automaz., 1957, 5, № 8, 331—336 (итал.)

На примере стеклоплавильной ванной печи (СП) с регенераторами и продольными горелками рассмотрены вопросы оснащения СП контрольно-измерительными приборами (КИП), даны основные характеристики необходимых КИП. Предложены критерии для оценки экономич. эффективности установки КИП. Если принять стоимость КИП для СП за 100, то стоимость монтажа КИП составит 50, ежегодная амортизация 10, обслуживание и мелкий ремонт 10. С. Глебов

29593. **О шлифуемости стекол. Часть II. Гипзер** (Beitrag zur Schleifbarkeit von Gläsern. II. Teil. Gypser Joachim), Silikattechnik, 1957, 8, № 7, 264—266 (нем.; рез. русск., англ.)

Исследовано влияние различных жидкостей: воды, спирта, ксилола, керосина, 0,3%-ных р-ров HCl и KOH, а также некоторых поверхностноактивных в-в на процесс шлифовки листового стекла связанным абразивом. Показано, что кол-во сошлифованного стекла в присутствии воды, спирта, а также при добавлении к воде небольших кол-в щелочи, к-ты и некоторых поверхностноактивных в-в, остается практически одинаковым. В присутствии ксилола и керосина сошлифовка стекла заметно уменьшается. Значительное ее увеличение наблюдается при повышении т-ры воды, участвующей в процессе шлифовки (в исследованных пределах от 10 до 95°). Установлено также, что оптимальные значения скорости вращения шлифовальной шайбы, отвечающие максим. сошлифовке стекла, изменяются в зависимости от т-ры воды, уменьшаясь по мере ее увеличения. Обсуждается вопрос о влиянии некоторых свойств (т-ры размягчения, теплопроводности, теплоемкости, вязкости) различных по составу стекол на величину оптимальной скорости шлифовальника. Указывается, что давление шлифовальника и сошлифовка стекла связаны между собой пропорциональной зависимостью. Библ. 4 назв. Часть I см. РЖХим, 1956, 36619. А. Корелова

29594. **Развитие производства полых стеклянных изделий в СССР. Гурфинкель И. Е.**, Стекло и керамика, 1957, № 11, 13—15

29595. **Современные достижения в области производства оптического стекла. Косидзаки**, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1957, 65, № 742, C333—C338 (японск.)

29596. **Влияние окислов хрома на окраску стекол, окрашенных сульфидами. Лажарт, Майе** (Influence de l'oxyde de chrome sur la coloration des verres ambrés aux sulfures. Lajarte S. de, Mahieux F.), Silicates industr., 1957, 22, № 5, 259—270 (франц.)

Изучено влияние добавок окислов Cr 0,01—1,0% на цвет стекол (С), окрашенных окислами Fe и сульфидами и сваренных в окислительных или восстановительных условиях. Помимо визуальной оценки окраски, получены кривые спектрального пропускания С.

Установлено, что даже небольшие добавки окислов Cr изменяют цвет тех С, которые первоначально были окрашены сульфидами: из янтарных или коричневых они становятся зелеными. Спектральные кривые показывают при восстановительных условиях варки высокое пропускание в области длин волн 380 *мμ*; это исключает присутствие в соответствующих С ионов 6-валентного Cr. Наличие в С, сваренных в восстановительных условиях, полосы интенсивного поглощения при 685 *мμ* подтверждает предположение о существовании устойчивого комплекса, образованного ионами 3- и 6-валентного Cr. Повышенное, по сравнению со С, сваренными в окислительных условиях, поглощение этих С в области длин волн > 500 *мμ* может быть объяснено преобладанием ионов 3-валентного Cr и 2-валентного Fe. Разрушение сульфидной и сульфоферритной окраски в присутствии Cr авторы приписывают образованию комплексных сульфохромитов или же при наличии железа хромитов типа $Cr_2O_3 - Fe_2O_3$. Библ. 5 назв. В. Поляк

29597. **Тончайшее пленочное стекло и области его применения. Китайгородский И. И., Блинов В. А.**, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 314—317

Описан процесс получения сверхтонких стеклянных пленок (ССП) (50—1 μ); приведены состав, свойства и применение ССП для изготовления конденсаторов и искусств. слюды. Стеклянные конденсаторы, изготовленные их ССП толщиной 20—50 μ, не подвержены действию влаги, обладают высокой емкостью на единицу объема, пригодны для службы при высоких т-рах и отличаются рядом других преимуществ перед конденсаторами из слюды. Для приготовления искусств. слюды использовались ССП толщиной 1—20 μ, которая найдет применение в электронных и трансмиссионных лампах, в быту и для получения новых технич. и конструкционных материалов. И. Михайлова

29598. **Получение пеностекла из легкоплавких глин. Китайгородский И. И., Ришина В. А., Сентюрин Г. Г.**, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 318—323

Проведены работы по изучению условий получения пеностекла (ПС) непосредственно из сырьевых материалов, минуя варку стекла. Применялись глины и горные породы (составы приводятся). В качестве плавней использовались Na_3SiF_6, силикатглыба и Na_2CO_3; газообразователь — кокс, антрацит, сажа. Наиболее благоприятные результаты дали одинцовская глина, вулканич. пепел, липарит (газообразователь — сажа). Вибропомол снижает об. вес ПС: на шихте с 30 мин. измельчением получен образец ПС с об. в. 0,23 *г/см³*, с хорошо остекленными порами. Уменьшение содержания в шихте соды способствует увеличению об. веса и возрастанию механич. прочности пеностекла до 137 *кг/см²*, что дает возможность использования ПС в ответственных конструкциях. Глину Буньковского месторождения также можно применять для получения ПС в заводских условиях. И. Михайлова

29599. **Нефритованные соединения бора в керамике. 2. Кол** (Ongefritte beriumverbindeingen in keramische massa's — 2. Cool B.), Klei, 1957, **7**, № 7, 239—243 (гол.; рез. англ.)

При стоянии смесей 4 молей $Na_2B_4O_7$ и 2 молей $Ca(OH)_2$, взвешенных в воде, образуется улексит (I) при 25° в течение 2—7 дней в зависимости от величины частиц минералов, при 10° р-ция длится несколько недель. Соли 2-валентных металлов осаждают I. Суспензия осажденного I применима в качестве нефритованной глазури, не склонной к образованию волосных трещин вследствие высокой дисперсности нефритованных соединений. Для глазурования к I, высушенному при 50°, добавляют несколько % некол. материала. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 61256. К. Герцфельд

29600. **Интерпретация уровня глушения в циркониевых глазурях. Джейкобс** (Interpretation of opacifier level in zirconium type glazes. Jacobs C. W. F.), J. Canad. Ceram. Soc., 1957, **26**, 38—39 (англ.)

Установлено, что стабильной фазой заглушения в циркониевых глазурях является $ZrSiO_4$ (I) независимо от того, какое соединение I вводилось в глазурь. При изучении циркониевых глазурей отмечается, что когда содержание Al_2O_3 при постоянном содержании SiO_2 или отношение $SiO_2 : Al_2O_3$ возрастает при постоянном проценте добавки I, глазурь становится более заглушенной и при этом мол. содержание I в глазури возрастает и вместе с тем увеличивается степень заглушенности глазури. Приводится таблица заглушенности глазури в зависимости от мол. содержания в ней I. Так, добавка 0,150—250 мол. эквивалент I дает умеренно заглушающую глазурь, 0,250—0,350 дает заглушающую глазурь и 0,350—0,450 дает весьма заглушающую глазурь. Отмечается, что во избежание ошибочных заключений заглушенность глазури должна изучаться при расположении образцов на черной поверхности. С. Туманов

29601. **Соображения о термостойкости эмалей по чугуну. Пёшман** (Betrachtungen zur Temperaturwechselfestigkeit bei Gußemails. Pöschmann H.), Mit. Vereins Dtsch. Emailfachleute, 1957, **5**, № 10, 81—83 (нем.)

Наряду с хим. стойкостью эмалей (Э) не менее важную роль играет термостойкость (ТС) Э. ТС зависит от напряжений, возникающих между чугуном (Ч) и Э при изменении т-ры. Принимая термич. коэф. расширения Э, равным $320 \cdot 10^{-7}$, а Ч $400 \cdot 10^{-7}$, рассматривается поведение Э в случаях: а) нагрева со стороны Ч; б) резкое охлаждение со стороны Э; в) двухстороннее резкое охлаждение; г) резкое охлаждение со стороны Ч. Подробно описываются возникающие напряжения, их характер в Э. Исследование влияния грунтовой Э (ГЭ) на ТС Э показало, что длительный обжиг ГЭ улучшает ТС Э. Из различных видов ГЭ лучшие свойства показала фриттованная ГЭ. Для исследования ТСЭ был применен следующий метод. Пластина Ч размером 80 × 125 × 13 *мм* обрабатывается разными способами, покрывается ГЭ и поверхностной Э. Эмалированные пластины нагреваются в сушильном шкафу при 100° в течение 40 мин. и бросаются в бак с водой (т-ра воды 20°). Такие испытания проводятся при повышающейся т-ре через каждые 20°. После каждого опыта проводят электрич. проверку пластин. Источник постоянного тока напряжением 200 *в* подает ток на металлич. пластинку и на кисточку. Э заливается р-ром фенолфталеина. При движении кисточки по Э, в случае нарушения целостности поверхности, замыкается электрич. цепь, что видно по отклонению стрелки амперметра. В местах нарушения целостности Э появляется красное окрашивание. За меру ТС Э принимается наивысшая т-ра нагрева, при которой нет разрушения. Таким методом было установлено, напр., что покрытия по стали более термостойки, чем по чугуну. Б. Варшал

29602 Д. **Изучение некоторых свойств титано-циркониевых силикатных стекол. Качан И. С.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Белорусск., политехн. ин-т, Минск., 1957

29603 П. **Способ получения стекла. Кальзинг** (Verfahren zur Herstellung von Glas. Kalsing

Harry) [Jenaer Glaswerk Schott und Gen.]. Пат. ФРГ 955990, 10.01.57

Предлагается способ получения стекла (С), обладающего высокой хим. устойчивостью, малым коэф. термич. расширения и относительно низкой областью размягчения. Для этой цели к высококремнеземистому С с содержанием $SiO_2 \geqslant 75\%$ для облегчения процесса плавки добавляется большое кол-во плавней (до 10%) в небольших кол-вах от 0,1 до 5,5%. Полученное стекло плавится и осветляется значительно легче, чем обычные высококремнеземистые стекла, имеет коэф. термич. расширения $\sim 40 \times 10^{-7}$, хим. устойчивость его соответствует I гидролитич. классу; оно имеет высокую термич. устойчивость и малую склонность к кристаллизации. Предлагаемое стекло может иметь следующий состав (в %): SiO_2 82,0, B_2O_3 5,4, Al_2O_3 2,0, As_2O_3 0,3, Sb_2O_3 0,5, TiO_2 0,05, P_2O_5 0,5, MgO 0,3, CaO 0,7, BaO 0,5, ZnO 0,5, PbO 0,1, Na_2O 4,5, K_2O 1,5, Li_2O 0,2 F_2 0,5 В. Мейтина

29604 П. Листовое стекло. Браун (Sheet glass. Brown Wilbur F.) [Libbey-Owens-Ford Glass Co.]. Пат. США 2755212, 17.07.56

Патентуется состав (в %) листового стекла (С), пригодного для выработки методом непрерывного вытягивания и применяемого в качестве ветрового автомобильного С (сталинита или триплекса): SiO_2 72,92, Fe_2O_3 0,51, Al_2O_3 1,05, TiO_2 0,02, CaO 8,44, MgO 3,46, Na_2O 13,21, K_2O 0,10, SO_3 0,29, CO_3O_4 0,0008. С имеет голубовато-зеленую окраску и отличается пониженной ослепляемостью встречным светом благодаря способности поглощать некоторые видимые и тепловые лучи без уменьшения общей видимости. А. Бережной

29605 П. Способ предохранения стекла, преимущественно оконного, от выветривания. Селье (Procédé pour la conservation du verre, notamment du verre à vitres. Sellier Francois). Франц. пат. 1115779, 30.04.56

Способ предохранения от выветривания при хранении листового (оконного) стекла заключается в припудривании его поверхности тонким порошком силикагеля. В. Полляк

29606 П. Приспособление для вытягивания листового стекла (Anordning för dragning av glasskivor) [H. Huber]. Шведск. пат. 157811, 12.02.57

Приспособление для вытягивания листового стекла (С) с охлаждающим устройством (ОУ) над ванной по обе стороны вытягиваемого листа имеет прямые или изогнутые экраны из кварцевого, боросиликатного или закаленного С, установленные между вытягиваемым листом и ОУ, отражающие тепловое излучение листа С и отклоняющие от последнего конвекционные газовые потоки. К. Герцфельд

29607 П. Способ производства стеклянных изделий. Карлсон (Method of making glassware article. Carlson Charles W.). Пат. США 2754629, 17.07.56

Патентуется способ ручного изготовления полых тонкостенных художественно-декоративных изделий, напр., кубков, чаш, бокалов и т. п. без выдувания и отрезки колпачка изделия. Из набора стекломассы на конце трубки формуется перпендикулярно ее оси круглый горизонтальный диск, при повторном разогреве и непрерывном вращении которого края диска под действием собственного веса опускаются вниз параллельно оси трубки и образуют круглое полое изделие с готовой верхней частью, не требующей никакой последующей обработки. Центральная часть набора стекломассы, прикрепленная к трубке, отделяется от нее обычным способом, А. Бережной

29608 П. Стекло с высокой ультрафиолетовой прозрачностью для сплавления с аппаратным стеклом или металлом. Фаульштих (Glas mit hoher Ultraviolett-Durchlässigkeit zum Verschmelzen mit Geräteglas oder Metall. Faulstich Marga) [Jenaer Glaswerk Schott & Gen.]. Пат. ФРГ 955543, 3.01.57

Патентуются фосфатные стекла с высотой УФ-прозрачностью, легкоплавкие, хорошо осветляющиеся, не кристаллизующиеся, применяемые для сплавления с аппаратным стеклом, металлами или их сплавами и имеющие следующий состав (в вес. %): Al_2O_3 0—3, P_2O_5 55—72; B_2O_3 1—6; SiO_2 0—21, $Na_2O(K_2O)$ 1—5; BaO 5—18. Указанные стекла могут дополнительно содержать до 10% ZnO и MgO из 13—22% BaO, ZnO и MgO. А. Бережной

29609 П. Способ изготовления двухслойного полого стекла или трубок. Фишер (Verfahren zur Herstellung von Hohlglas oder Röhren mit einer Innenschicht eines anderen Glases. Fischer Hellmuth). Пат. ФРГ 958051, 14.02.57

Способ изготовления полых стеклянных изделий (СИ) или трубок с внутренним слоем из другого стекла отличается тем, что на раздутом до определенных размеров горячем наборе стекломассы из обычного силикатного стекла со стороны, противоположной концу стеклодувной трубки, проделывается отверстие, через которое вводится расплавленная фосфатная или боросиликатная стекломасса, растекающаяся равномерным слоем по внутренней поверхности раздутого набора, после чего последний подвергается дальнейшей переработке в СИ. Вместо жидкой стекломассы может вводиться легкоплавкая шихта, превращающаяся в стекло, которое и образует внутренний слой СИ. А. Бережной

29610 П. Производство красных линз для сигнальных фонарей. Ватаридани. Японск. пат. 3336, 9.06.54

В разъемную форму подается из горшка расплавленное окрашенное селеном стекло. При т-ре красного каления форму разнимают, извлекают из нее линзы и охлаждают. М. Гусев

29611 П. Приспособление для непрерывного плавления высококремнеземистого сырья в кварцевое стекло в виде небольших кусков. Штейнхофф (Vorrichtung zur kontinuierlichen Schmelzen von hochkieselsäurehaltigen Rohstoffen zu kleinstückigem Quarzgut. Steinhoff Eduard) [Didier-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 958149, 14.02.57

Способ непрерывного плавления высококремнеземистой шихты (Ш) в мелкие кусочки кварцевого стекла заключается в том, что Ш непрерывно загружается в электрообогреваемую вертикальную шахту, где она превращается в расплавленную стекломассу (РС), медленно протекающую под действием собственного веса через спец. отверстия поддерживающей плиты, которая имеет вид колосниковой решетки. Форма, величина и кол-во указанных отверстий выбираются так, чтобы кол-во РС, протекающее через них, точно соответствовало кол-ву Ш, плавящейся за один и тот же промежуток времени. Во избежание преждевременного застывания РС предусмотрен дополнительный газовый или электрич. обогрев рабочего пространства печи ниже указанной решетки. А. Бережной

29612 П. Оптическое стекло. Фаульштих (Optisches Glas. Faulstich Marga) [Jenaer Glaswerk Schott & Gen]. Пат. ФРГ, 958150, 14.02.57

Предлагается состав оптич. стекла с показателем преломления > 1,745 и с пониженной дисперсией. Стекло системы PbO—ZnO—B_2O_3 с показателем преломления $n_D > 1{,}745$ и числом Аббе v 42—29; между n_D и v имеется следующая зависимость: $n_D > 2{,}513 - 0{,}0239\ v$ и $n_D > 1{,}943 - 0{,}0055\ v$. Состав стекла (в вес. %): PbO 18—60, ZnO 3—15, B_2O_3 22—35,

La_2O_3 0—30, ThO_2 0—15, ZrO_2 0—15, Щел.-зем. окислы 0—20, SiO_2 0—10. Содержание SiO_2 и B_2O_3 должно составлять 25—30%. Сумма $La_2O_3 + ThO_2 + ZrO_2$ + щел.-зем. окислы должна быть > 7%. Сумма $La_2O_3 + ThO_2$ не должна превышать 30%, а сумма $La_2O_3 + ThO_2 + PbO$ должна быть > 45% (до 70%). В целях большей устойчивости к кристаллизации рекомендуется содержание $BaO < 15\%$, $CaO < 10\%$ и $SrO < 15\%$. Содержание ZrO_2 должно быть ⩾ 2—5%. Содержание SiO_2 не должно превышать 6%. В стекле может быть до 5% BeO, 4—15% ThO_2 и до 3% P_2O_5. Примерные составы оптич. стекла (в %): I. SiO_2 2,5, B_2O_3 30,0, La_2O_3 7,5, ThO_2 4,5, ZrO_2 4,5, PbO 48,0, ZnO 3,0; II. SiO_2 2,4, B_2O_3 24,6, Za_2O_3 15,6, ThO_2 10,6, ZrO_2 2,2, PbO 29,2, ZnO 8,9, CaO 5,6, P_2O_5 1,0. В. Мейтина

29613 П. **Способ и приспособления для непрерывного вытягивания листового стекла. Лон** (Procédé et dispositifs d'étirage continu d'une feuille de verre. Long Bernard) [C-ies-Réunies des Glaces et Verres Spéciaux du Nord de la France]. Франц. пат. 1120282, 3.07.56

Способ вытягивания листового стекла (С) в горизонтальном направлении имеет целью получение листов с гладкой поверхностью, лишенной полосности и волнистости. Вытягивание совершается с исключением растягивания высоковязкого поверхностного слоя С. Это достигается путем предварительной температурной подготовки вытягиваемого С в спец. кондиционирующем лотке (Л), представляющем собой конечный участок выработочного бассейна. На пути к Л и в Л поступающая на выработку стекломасса интенсивно и равномерно охлаждается с поверхности и подогревается снизу, через дно Л, с помощью электронагревателей. По толщине формуемого слоя С, образующего как бы удлиненную горизонтальную «луковицу», создается перепад т-р ~ 80°; высоковязкая лента С как бы скользит по горячей нижней пленке расплава, которая играет роль смазки, что уменьшает величину усилий, требуемых для вытягивания С. Лента С, сходящая с Л в горизонтальном или слегка наклонном направлении, подхватывается с обоих бортов двумя парами бортоформующих роликов, расположенных на некотором расстоянии одна от другой; ролики растягивают ленту по ширине и препятствуют ее провисанию. После роликов лента попадает на поддерживающий валик большого диаметра и на рольный стол, транспортирующий ее в лер. Кондиционирующий Л выполняется из огнеупорных материалов с малой излучательной способностью, напр., плавленого кварца, высокоглиноземистого огнеупора и т. п., или футеруется платиной, служащей одновременно нагревателем. Предусматривается оригинальная система охлаждения С с помощью нескольких комплектов спаренных воздушных холодильников. В. Полляк

29614 П. **Способ изготовления стеклянных трубок с точно калиброванным внутренним диаметром. Кюнер** (Procédé de fabrication de tubes de verre de diamètre intérieur calibré avec une grande précision. Kuhner Maxime). Франц. пат. 1120598 9.07.56

Способ изготовления стеклянных трубок цилиндрич. (диам. < 1 *мм*) или многоугольного сечения с внутренним диаметром, калиброванным с точностью до сотых долей *мм*, заключается в том, что используются трубки несколько большего диаметра, чем требуемый, которые моллируются на металлич. стержне — шаблоне с точно заданным диаметром. Моллирование осуществляется с применением принудительного растягивания под нагрузкой трубки с шаблоном, укрепленной с одного конца в зажиме и подвергающейся нагреванию до размягчения внутри кольцовой электропечи, перемещающейся по длине трубки. В. Полляк

29615 П. **Машина для оплавления краев стеклянных труб. Дихтер** (Maschine zum Verschmelzen der Ränder an Glasröhren. Dichter Jakob). Пат. ГДР 13354, 22.06.57

Механизированный способ оплавления краев стеклянных труб (СТ) отличается тем, что конец СТ нагревается горелками до размягчения так, что внутренний диаметр его становится меньше окончательного диаметра, затем размягченный край выравнивается с помощью керна, вставляемого горизонтально в отверстие СТ до соприкосновения с ее стенками. Устройство имеет несколько кернов, перемещающихся на спец. опорах посредством цепной передачи со скоростью, равной скорости продвижения СТ мимо горелок, оплавляющих их края. Предусмотрено центрирование кернов относительно отверстия СТ. А. Бережной

29616 П. **Аппаратура для формования стеклянных труб. Портер** (Apparatus for shaping glass tubes. Porter George K.) Пат. США 2754626, 17.06.56

Патентуется аппаратура для одновременного формования нескольких боросиликатных стеклянных труб (СТ), внутренняя полость которых имеет незначительную конусность. СТ своими верхними концами свободно подвешиваются в вертикальном положении, сверху в них вставляются металлич. конусные оправки (О). СТ вместе с О приводятся в равномерное вращение от электромотора. Нижние концы СТ запаяны с целью обеспечения в них вакуума, создаваемого вакуум-насосом. Каждая СТ с вставленной в нее О может нагреваться окружающей ее проволочной спиралью, заключенной в теплоизолированный керамич. блок. Батарея таких нагревателей может перемещаться снизу вверх по СТ последовательно нагревая до размягчения отдельные участки СТ до тех пор, пока стекло не станет плотно облегать О и не примет ее форму. После окончания процесса формования О извлекаются из СТ. Отличительной особенностью изобретения является то, что излучение нагревателей, проходя через СТ, прогревает сначала металлич. О, которая обратным излучением нагревает СТ. Это позволяет избежать сильного перегрева стекла и предотвратить возникновение значительных остаточных напряжений, благодаря чему отпадает необходимость в дополнительном отжиге готовых. СТ. А. Бережной

29617 П. **Способ отделки горлышка медицинских ампул** (Appareil pour le façonnage des ampoules de conservation) [Owens-Illinois Glass Co.]. Франц. пат. 1121995, 29.08.56

Описывается способ нанесения стандартной величины выемки (пережима) на горлышко стеклянных медицинских ампул, симметрично расположенной по отношению к плечикам ампул. Выемка производится путем предварительного разогрева горлышек ампул на горелках и нанесения на разогретые участки круговых рисок с помощью спец. иглы. Особенность и новизна патента заключается в механизме, приводящем в действие иглу и согласующем ее перемещение с механизмом суппортов, поддерживающих ампулы. В. Полляк

29618 П. **Эмалевые покрытия для металла и способ их нанесения. Брандес, Уотерхаус** (Beläggningsmaterial för metallytor och sätt att anbringa ett sådant material på en metallyta. Brandes E. A., Waterhouse R. B.) [Fulmer Research Institute Ltd]. Шведск. пат. 155941, 4.09.56

Покрытие для металла отличающееся тем, что оно содержит тугоплавкий окисел (ТО) с низкой излучающей способностью, получается из смеси (в вес. ч.): ТО 95—70, дисперсности 0,001—0,1 *мм* и сухой, молотой эмалевой фритты 5—30. Исходным материалом ТО служит смесь плавленой SiO_2 и двух или более окислов

Zr, Mg, Ce, Al или кордиерита. Эмалевую фритту получают из одного или нескольких компонентов — полевого шпата, буры и кварца с добавкой кальцинированной соды, плавикового шпата, окислов Ba, Ca, V, Zr, Al, Zn, $NaNO_3$, Na_2SiF_6. Водн. суспензию смеси ТО и фритты наносят на металл и нагревают до 900—1050°.
К. Герцфельд

См. также: Определение S в стеклах 28481. Новое универсальное электродное стекло для измерения pH 28580. Запайка стеклянных ампул с He при высоких давлениях 28608. Фильтровальные ткани из стекловолокна 29029

Вяжущие вещества. Бетоны и другие силикатные строительные материалы

Редакторы *Ю. М. Бутт, А. С. Пантелеев*

29619. Новые пути производства извести. Барта (Nové cesty výroby vápna. Bárta R.), Stavivo, 1957, 35, № 10, 407—408 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Кратко излагаются требования, предъявляемые к произ-ву извести, проблемы добычи сырья, обогащения и обжига. М. Степанова

29620. О рекарбонизации обожженной извести. Вурер, Лангауэр (Über die Rekarbonatisierung von Branntkalk. Wuhrer Josef, Langauer Theodor), Tonind.-Ztg, 1957, 81, № 19—20, 332—335 (нем.)

Исследовались основные факторы, влияющие на процесс рекарбонизации (Р) негашеной извести (И). Установлено, что Р протекает не только во влажном, но и в абсолютно сухом углекислом газе. Р становится заметной при 200°, в интервале 600—800° достигает наибольшей скорости и при 900° прекращается. Водяные пары ускоряют Р ниже т-ры разложения гидрата окиси кальция и незначительно замедляют ее выше этой т-ры. Скорость Р пропорциональна главным образом уд. поверхности И. При слабо обожженной И величина зерен известняка (до 5 *мм*) не оказывает влияния на Р. При изменении давления углекислого газа происходит однозначное изменение скорости р-ции рекарбонизации. Б. Варшал

29621. Влияние условий обжига на свойства магнезиальной извести-кипелки. Бубенин И. Г., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 111—116

См. РЖХим, 1957, 12645.

29622. Исследование влияния величины давления и длительности автоклавной обработки известково-песчаных изделий. Поль (Einige Untersuchungen über Härtedruck und Härtezeit in der Kalksandsteinindustrie. Pohl G.), Zement-Kalk-Gips, 1957, 10, № 9, 354—359 (нем.; рез. англ., франц.)

При давл. 8 *ати* $R_{сж}$ достигает максимума через 16 час. изотермич. прогрева (ИП) (128 *атм часов*), причем через 72 *атм часа* прочность составляет 68% от максим. Максим $R_{изг}$ достигается через 104—128 *атм-часов*. При давл. 16 *ати* максим. $R_{сж}$ обеспечиваетс при длительности ИП в 4,5—5 час., однако имеет место понижение прочности приблизительно на 20% по сравнению с максимумом при 8 *ати*. При давл. 21 *ати* максим. $R_{сж}$ достигается при длительности ИП в 3 часа, но при понижении прочности, по сравнению с давл. 16 *ати*, приблизительно на 10%. Величина снижения $R_{сж}$ при превышении оптимальной длительности ИП увеличивается с повышением давления. Понижение $R_{изг}$ также имеет место, но в меньшей степени. Величина содержания в готовом продукте свободной CaO и $SiO_{2 раств}$ не может являться критерием для оценки режима автоклавной обработки, так как содержание $SiO_{2 раств}$ значительно увеличивается и по достижении максим. прочности, а $CaO_{св}$ практически связывается (с остаточным кол-вом $\sim$0,5%) до достижения максим. прочности. С увеличением длительности ИП обычно несколько уменьшается содержание CaO в гидросиликате кальция. Наблюдающееся также некоторое уменьшение кол-ва воды возможно объясняется погрешностью эксперимента. Е. Штейн

29623. Исследование сырья для получения пеносиликата. Мармелюк Т. А., Тр. Всес. Магаданск. н.-и. ин-та за 1956 г., Магадан, 1957, 165—169

29624. Классификация добавок к гипсу по механизму их действия. Розенберг Т. И., Ратинов В. Б., Сб. тр. Всес. н.-и. ин-т железобетон. изделий и нерудн. материалов, 1957, вып. 1, 49—70

Изучен механизм действия добавок (Д) к гипсу (Г) и дана их классификация, согласно которой добавки разбиты на 5 классов: 1) сильные, слабые электролиты и неэлектролиты, изменяющие растворимость Г и не образующие труднорастворимых соединений в виде фазовых пленок; 2) соли, являющиеся готовыми центрами кристаллизации; 3) поверхностноактивные продукты, адсорбирующиеся на полуводн. и двуводн. Г, а также уменьшающие скорость возникновения зародышей новой фазы р-ра; Д этого класса названы ингибиторами твердения; 4) в-ва, реагирующие с Г с образованием труднорастворимых фазовых пленок; Д этого класса названы пассиваторами; 5) комплексные двух- и трехкомпонентные Д, содержащие в-ва, принадлежащие к разным классам. Изучен механизм действия комплексных двух- и трехкомпонентных Д, состоящих из в-в различных классов, и даны способы управления сроками твердения Г в их присутствии. Предложены и экспериментально проверены ф-лы для расчета продолжительности твердения Г при одновременном введении Д 1-го, 2-го и 3-го классов. Доказана невозможность стабилизации Г с помощью Д 1-го и 2-го классов и реальность стабилизации гипса при использовании Д 4-го класса. Намечены пути синтеза продуктов, являющихся замедлителями твердения Г. Б. Варшал

29625. Гипсовые вяжущие и их значение для строительства в Польше. Скальмовский (Spoiwa i tworzywa gipsowe i ich znaczenie dla budownictwa w Polsce. Skalmowski Włodzimierz), Budown. wiejskie, 1957, 8, № 8, 11—12 (польск.)

Дается обзор месторождений гипса в Польше. По запасам двуводного гипса Польша является одной из самых богатых стран мира. Описываются возможные области применения гипса как строительного материала. Польскими учеными разрабатываются способы улучшения качества гипсовых р-ров и изделий с помощью добавки гашеной (или негашеной) извести, а также спец. препарата, изготовленного из отходов получения фурфурола. Изучаются возможности изготовления гипсового р-ра без предварительного обжига гипса, а также получения ангидритового цемента из гипса и активизатора. Б. Левман

29626. Новый цементный завод в Колдоне, работающий по полусухому способу.— (Blue circle use semi-dry cement process. New plant at Cauldon Low.—), Cement, Lime and Gravel, 1957, 32, № 4, 106—112 (англ.)

Описана технологич. схема нового цементного з-да в Англии, оборудованного печью системы Леполь производительностью 500 *т* клинкера в сутки. Б. Левман

29627. Расширение цементного завода.— (Cement works extension.—), Overseas Engr, 1957, 31, № 357, 41 (англ.)

Описывается организация работ по модернизации

цементного з-да в Англии, работающего по мокрому способу. Установка новой печи длиной 80 *м*, оборудованной подогревателем шлама системы Виккерс, должна увеличить вдвое мощность з-да. Помол сырья производится в трубной мельнице, работающей в замкнутом цикле с классификатором, а размол клинкера — в многокамерной мельнице открытого цикла. Для обеспыливания применяются циклоны. В отделении готового цемента предусмотрена спец. установка для погрузки цемента навалом. Б. Левман

29628. **Осмотр крупнейшей в мире лаборатории по исследованию цемента. Персонс** (A tour of world's largest cement research lab. Persons Hubert C.), Rock Prod., 1957, **60**, № 9, 76—79, 117—118 (англ.)

Приведены краткие данные о научно-исследовательской организации Портланд-цементной ассоциации США. И. Смирнова

29629. **Отходы соапстока — интенсификатор помола сырьевой смеси. Люкевич Р. А., Левченко С. И.,** Цемент, 1957, № 5, 30

Добавка отходов соапстока в кол-ве 0,5% от веса сырьевой смеси вызывает увеличение производительности мельницы на 30%. М. Степанова

29630. **Уменьшение водосодержания шлама при мокром способе производства цемента. Ратл** (Reducing water content of slurry in wet-process cement manufacture. Rutle Johs.), Pit and Quarry, 1957, 49, № 8, 78—79, 82, 83, 89 (англ.)

Описывается способ уменьшения водосодержания шлама с помощью добавки, получающейся обработкой щелочью торфа или болотистых почв. В результате взаимодействия торфа со щелочью, наряду с другими продуктами, образуется соединение, богатое карбоксильными группами. Ему приписывается эффект уменьшения водосодержания. Этот способ широко применяется со времени второй мировой войны. Для некоторых шламов водосодержание может быть уменьшено до 25%. Добавка облегчает помол клинкера. Лабор. исследования показали, что расход энергии на помол уменьшается на 15%. Потеря пыли с отходящими газами снижается вдвое. Влияние добавки зависит от ряда факторов, в том числе от вида сырья и природы торфа или болотистой почвы. И. Смирнова

29631. **О некоторых результатах исследований процессов обжига с применением радиоактивных изотопов. Банит Ф. Г.,** Цемент, 1957, № 4, 10—15

Исследование с применением радиоактивных изотопов скорости движения обжигаемого материала на различных участках вращающейся печи размером 3,6/3,0/ /3,6 × 125,2 *м* подтвердило, что средняя и максим. скорости движения материала по всей длине печи обусловлены различными значениями угла естественного откоса материала и, следовательно, его различным зерновым составом. Неодинаковая скорость движения материала с различным зерновым составом неблагоприятно влияет на режим работы печи. Наиболее эффективным способом устранения указанного недостатка является сохранение на возможно большом участке печи размеров гранул, выходящих из зоны подсушки. Если все же значительная часть гранул будет превращаться в пыль, то целесообразно снизить число оборотов печи на 30—40%. Е. Штейн

29632. **Некоторые вопросы высокотемпературной технологии производства клинкера. Вальберг Г. С.,** Цемент, 1957, № 5, 20—23

Исследовалось получение клинкера (К) при различных т-рах (1300—1650°). Сырьевые смеси имели различные КН, силикатный и глиноземистый модули, а также различную степень помола. В полученных К определялось кол-во свободной окиси кальция, а также рассчитывалось кол-во жидкой фазы и минералогич. состав. По мере повышения т-ры обжига содержание свободной CaO снижается, кол-во C_3S возрастает, а C_2S падает. С возрастанием КН, силикатного и глиноземистого модулей смесей и с введением в их состав кварцевого песка освоение CaO затрудняется. Грубый помол резко ухудшает связывание CaO. Для смесей с высокими КН и модулями требуется высокая т-ра обжига — 1600—1650°. Приводятся следующие способы высокотемпературного обжига К: а) при высоких т-рах (1700—1800°) полностью в расплавленном состоянии (доменные печи и т. д.); б) при т-ре 1600—1700° в относительно неподвижном слое и в полурасплавленном состоянии (спекательные решетки); в) в кипящем слое и во взвешенном состоянии. Б. Варшал

29633. **К вопросу об исследовании гидратации силикатов кальция. Ван-Бемст** (Contribution à l'étude de l'hydratation des silicates de calcium purs. Van Bemst A.), Chimie et industrie, 1957, **78**, № 4, 342—346 (франц.; рез. англ., исп.)

Исследовали гидросиликаты кальция при обычной т-ре. Синтез гидросиликатов вели осаждением и гидролизом трехкальциевого силиката. Исследование гидросиликатов производили с использованием рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии, спектрометрии в ИК-лучах и термич. дифференциального анализа. Подтверждено различие между гидросиликатами $0{,}8 \div 1{,}5\ CaO \cdot SiO_2 \cdot aq$ (I) и $2CaO \cdot SiO_2 \cdot aq$ (II). На основании исследования гидратации трехкальциевого силиката предложено объяснение механизма процесса. При гидратации образуются I и II. Первый образуется в результате растворения трехкальциевого силиката и последующего выпадения из р-ра, а второй образуется непосредственно на поверхности зерен безводн. силиката. Механизм последнего процесса еще не изучен. Условия образования II наилучшим образом реализуются при гидратации с небольшим кол-вом воды (в пластичном тесте) или в насыщ. р-ре $Ca(OH)_2$. И. Смирнова

29634. **Разработка технологии получения пористой штукатурки на портланд-цементе. Ракитский Г. А.,** Тр. Всес. Магаданск. н.-и. ин-та за 1956 г., Магадан, 1957, 169—172

29635. **О гидравлических свойствах золы. Мукхарджи, Чаттерджи, Лахири** (A note on the pozzolanic property of ash from Bokharo Thermal Power Station. Mukherjee Joydeb, Chatterji S., Lahiri D.), Sci. and Culture, 1957, **23**, № 2, 100 (англ.)

Приведены результаты испытаний прочности бетона, изготовленного на цементно-зольной смеси состава 1 : 2,5 : 3,5 (цемент : песок : гравий); В/Ц = 0,60. Кол-во золы в смеси 0—20%. М. Степанова

29636. **Выступления в прениях на совещании по комплексному использованию доменных шлаков в строительстве.** В сб.: Доменные шлаки в строительстве, Киев, Госстройиздат УССР, 1956, 403—439

29637. **Деятельность шведских лабораторий по исследованию цемента и бетона. Хакансон** (L'activité des Laboratoires suédois de recherches du ciment et du béton (Limhamn et Stockholm). Hakanson Per), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1957, № 503—504, 267—273 (франц.)

Стокгольмский институт цемента и бетона (Б) состоит из четырех секций: хим., физ., технич. и прикладной. Физ. секция занимается поверхностноактивными добавками к Б, тепловыделением цемента, микроструктурой гидросиликатов кальция и поглощением воды чистыми глинами типа монтмориллонита. Технич. секция изучает напряжения в Б вследствие усадки и ползучести цементного камня, пластич. деформации Б, влияние добавок на качество Б. Прикладная секция исследует морозостойкость бетонных

покрытий, произ-во бетонных работ в зимнее время, инъектирование преднапряженных конструкций.
И. Смирнова

29638. **Минералогические исследования сцепления гидратированных составляющих цемента с заполнителями. Фарран** (Contribution minéralogique à l'étude de l'adhérence entre les constituants hydratés des ciments et les matériaux enrobés. Farran Jacques), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1956, № 492, 191—209 (франц.; рез. англ.)

Приведены результаты петрографич. и рентгенографич. исследований цементного камня (ЦК) на контакте с различными заполнителями. Испытывали образцы, изготовленные на портланд-цементе, шлакопортланд-цементе и сульфатно-шлаковом цементе. Описана серия опытов по колич. измерению сцепления ЦК на портланд-цементе с полированной поверхностью кварца и кальцита. Исследовалась морозостойкость образцов, состоящих из минерала и ЦК. Цилиндры d-$h = 20$ *мм* из исследуемого минерала (кварца, кальцита, известняка) помещали в цилиндрич. формы и на полированную поверхность верхнего основания каменного цилиндра наливали слой цементного теста высотой 20 *мм*. После 15 суток твердения в воде образцы подвергали испытанию на морозостойкость при —18°. Каждая серия образцов состояла из 12 шт. 9 образцов с кварцем выдержали 9 циклов, в то время как 9 образцов на кальците и 11 образцов на известняке выдержали 60 циклов. Установлено, что кальцит, заключенный в ЦК, не является инертным материалом. В зоне контакта портланд-цемента и кальцита обнаружены твердые р-ры портландита и кальцита, которые благоприятствуют развитию ориентированного сцепления. Библ. 25 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 55171.
И. Смирнова

29639. **Термическое расширение бетона. Боннелл, Харпер** (The thermal expansion of the concrete. Bonnell D. G. R., Harper F. C.), Indian J. Engng and Technol., 1956, 8, № 1, 19—26 (англ.)

Исследования проводились на бетонных призмах размером 50 × 50 × 150 *мм* при соотношении цемента к заполнителю 1 : 6, При использовании кремнистого заполнителя величина коэф. линейного термич. расширения (КЛТР) была равна $13{,}14 \cdot 10^{-6}$/°C при воздушном хранении и $11{,}24 \cdot 10^{-6}$/°C при влажном хранении. Применяя известковый заполнитель, величина КЛТР при воздушном хранении составляла $7{,}38 \cdot 10^{-6}$/°C, при влажном — $6{,}12 \cdot 10^{-6}$/°C. Величины КЛТР бетонных образцов во всех случаях оставались выше КЛТР заполнителя. С целью определения влияния вида цемента на величину КЛТР бетона были изготовлены призмы из цементного теста нормального портланд-цемента, высокоалюминатного шлакопортланд-цемента, которые были замерены в интервале т-р от 0° до 40° и при сухом хранении соответственно были равны $22{,}68 \cdot 10^{-6}$/°C, $16{,}02 \cdot 10^{-6}$/°C, $23{,}22 \cdot 10^{-6}$/°C, при влажном хранении величины КЛТР составляли: портланд-цемента $14{,}76 \cdot 10^{-6}$/°C, высокоалюминатного $12{,}06 \cdot 10^{-6}$/°C, шлакопортланд-цемента $18{,}18 \cdot 10^{-6}$/°C. Изменение величины КЛТР в зависимости от возраста бетона является функцией вяжущего, но не заполнителя и зависит от физ.-хим. процессов, происходящих при гидратации цемента.
В. Горшков

29640. **Влияние изменений качества цемента на контроль качества бетона. Кемпбелл-Аллен** (Variable cement and its effect on concrete control. Campbell-Allen D.), J. Instn Engrs Australia, 1957, 29, № 4—5, 109—112 (англ.)

Изложен метод оценки влияния изменения качества цемента на качество бетона.
И. Смирнова

29641. **Бетоны с воздухововлекающими добавками. Американский опыт. Прис** (Les bétons à entrainement d'air: l'expérience américaine. Preece E.), Matér. et techn. engins-fusées et aviat. T. I. Paris, A. E. R. A., 1956, 294—296 (франц.)

Воздухововлекающие добавки (ВД) применяют в США 20 лет, но их благоприятное влияние на долговечность бетона выявилось спустя 2—3 года. Бетон, содержащий вовлеченный воздух в определенном кол-ве, имеет высокую морозостойкость, устойчив к воздействию солевых р-ров и непроницаем. Сравнительные испытания на морозостойкость показали, что образцы бетона с ВД после 1000 циклов снизили прочность на 50%, образцы без добавки разрушались через 50 циклов. В американской армии применение бетона с ВД обязательно при строительстве покрытий и частей сооружений, соприкасающихся с грунтом и водой.
И. Смирнова

29642. **Экономические и технологические вопросы, связанные с применением бетона для защитных против излучения установок при строительстве стационарных ядерных реакторов. Егер** (Wirtschaftliche und technologische Fragen der Verwendung von Beton für Strahlungsschutzanlagen von stationären Kernreaktoren. Jaeger Thomas), Bauwirtschaft, 1957, 11, № 37, 1087—1090 (нем.)

Рассматриваются основные требования, предъявляемые к бетону (Б): высокая плотность; относительно высокое содержание водорода в воде затворения (0,4—1%); малая теплота гидратации и высокая уд. теплоемкость (что способствует снижению до минимума вредного влияния тепловыделения при схватывании и твердении); высокая теплопроводность; малая величина температурного расширения и модуля упругости (что предотвращает трещинообразование и понижает до минимума напряжения, развивающиеся в результате нагрева ядерной энергией); малая величина усадки и большая прочность при растяжении (что предотвращает возможность трещинообразования). Наиболее распространенный состав Б среднего веса (об. в. ≈3,5 *т/м³*): 60% барита, 22% лимонита, 11% портланд-цемента и 7% воды; большого веса (об. в. ≈ 4,3 *т/м³*): 57% крупных и мелких стальных отходов, 26% лимонита, 13% портланд-цемента и 6% воды. Для повышения вероятности улавливания нейтронов без образования жестких γ-лучей иногда добавляют соединения бора. Форма и зерновой состав тяжелых заполнителей часто являются неудовлетворительным, в связи с чем бетонные смеси (БС) являются относительно плохо обрабатываемыми, особенно при использовании стальных отходов угловатой формы в качестве крупного заполнителя. Не следует стремиться к уменьшению расхода цемента, поскольку его повышенное содержание обеспечивает большую плотность Б, улучшает обрабатываемость БС и повышает кол-во связанной цементом воды. При замедленном схватывании Б, что имеет место при использовании различных соединений бора, применяют глиноземистый цемент при одновременном добавлении хлористого кальция. При приготовлении БС наблюдается сильное налипание цементного клея на стенки барабана мешалки, что может быть предотвращено применением пластифицирующих добавок. При использовании стальных отходов необходимо предотвращать расслаивание БС при их укладке в опалубку и последующем вибрировании. Вибрирование нецелесообразно при использовании легко истирающихся заполнителей, как напр., барита.
Е. Штейн

29643. **Бетон для защиты от радиации. Кимисима** (Kimishima Hirotsugu), Дэнрёку гидзюцу кэнкюсё сёхо, J. Techn. Res. Lab., 1957, 7, № 1, 90—98 (японск.; рез. англ.)

Рассматриваются вопросы выбора заполнителей и соотношения компонентов в смеси.
М. Степанова

29644. **О приготовлении бетона с предварительно уложенным заполнителем. I, II, III. Кубо,** Когаку кэнкю, Civil Engng Mag., 1957, 6, № 1, 6—8, 3; № 2, 58—61; № 3, 105—107, 104 (японск.)

29645. **Огнеупорный бетон** (Le béton aux températures élevées. Ciments portl. et métallurg. Centre inform. ind. ciment. belge, 1957, № 58-60, 4, 6 p., ill.) (франц.)

Рассмотрены уд. теплоемкость, теплопроводность, коэф. термич. расширения и механич. свойства огнеупорного бетона. В температурном интервале до 100° уд. теплоемкость составляет 0,21—0,24 *кал/г град* в зависимости от содержания цемента и природы заполнителя. Теплопроводность влажного бетона составляет 1,20—1,30, а сухого 1,0—0,80 *ккал/м час град.* При т-ре 100—300° коэф. теплопроводности уменьшается на 5—15%. У легких бетонов он равен 0,07—0,55 при об. в. 450—1800 *кг/м³*. Приведены данные о температурном градиенте в бетоне в зависимости от продолжительности пребывания его при различной т-ре до 800°. Коэф. термич. расширения бетона зависит от природы заполнителя и расхода цемента. Он лежит в пределах 0,70—$1{,}25 \cdot 10^{-5}$. При т-ре выше 110° из бетона удаляется вся физически связанная вода и происходит некоторое снижение прочности бетона на сжатие и значительное снижение прочности на растяжение. Когда т-ра превысит 400°, происходит диссоциация гидратных соединений, сопровождающаяся значительным падением прочности бетона. При т-ре до 900—1000° дегидратация заканчивается. При 575° происходит полиморфное превращение кварца, сопровождающееся увеличением объема до 0,85%. Влияние нагрева на прочность бетона зависит от абс. значения т-ры и продолжительности ее воздействия. При повышении т-ры бетона до 400, 600 и 900° прочность на сжатие уменьшается соответственно до 60—90%, 30—50% и 10—20%. В случае применения огнеупорного заполнителя прочность бетона не изменяется при нагреве до 400°. Величина В/Ц имеет незначительное влияние на падение прочности бетона. Последнее меньше, если меньше расход цемента. Предел прочности бетона при растяжении уменьшается при повышении его т-ры до 200, 400 и 600° соответственно до 70—85%, 30—55% и 10—25%. И. Смирнова

29646. **Применение заполнителей с повышенным содержанием пылевидных примесей. Сизов В. П.** Бетон и железобетон, 1957, № 10, 404—406

Применение заполнителей с повышенным (по ГОСТ) содержанием пылевидных примесей при их равномерном распределении не ухудшает свойств бетона. В случае же обволакивания примесями зерен песка и гравия свойства бетона ухудшаются. Рекомендуется в этом случае изменить порядок загрузки бетономешалки и перейти на двухступенчатое смешивание. Вначале загружается вода и заполнители. Затем производится перемешивание в течение 20—30 сек., во время которого происходит снятие пылевидной и глинистой пленки с зерен заполнителя, а затем подается цемент и перемешивание продолжается 50—70 сек. Это мероприятие приводит к незначительному снижению производительности бетономешалки и некоторому увеличению затрат труда. Эти недостатки полностью покрываются экономич. эффектом от применения местного песка и гравийно-песчаной смеси в их естественном состоянии без промывки. Б. Варшал

29647. **Материалы для легких бетонов. Вавржин** (Lehčené betony s hlediska surovin. Vavřín F.), Stavivo, 1957, 35, № 10, 394—397 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Рассматривается применение очажных, котельных и доменных шлаков и золы-уноса. Приводятся свойства их и пути рационального использования. М. С.

29648. **Требования к качеству гравийных материалов. Йирсак** (Požadavky na jakost štěrkopísků. Jirsák M.), Stavivo, 1957, 35, № 10, 405—406 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Рассматриваются вопросы прочности, гранулометрии, пустотности, формы зерен и др. гравия, применяемого в бетоне в качестве заполнителя.

29649. **Применение крупноразмерного каменного заполнителя в массивном бетоне. Мак-Интош** (The use in mass concrete of aggregate of large maximum size. McIntosh J. D.), Civil Engng and Public Works Rev., 1957, 52, № 615, 1011—1015 (англ.)

Чем крупнее заполнитель, тем меньше должен быть расход цемента для получения бетона заданной удобообрабатываемости и прочности. Практически применяется заполнитель с кусками размером до 300 *мм*. По данным для 40 плотин величина В/Ц бетона колеблется в пределах 0,5—0,7. Следует определять фактич. В/Ц с учетом поглощения воды заполнителем. Соотношение между заполнителем и цементом в бетоне составляет от 6 до 15 в зависимости от максим. размера заполнителя. Библ. 32 назв. И. Смирнова

29650. **Крупнейший автоклав, применяемый в производстве бетонных блоков. Атли** (Outsize autoclave used by N. M. block maker. Utley Harry F.), Pit and Quarry, 1957, 49, № 8, 221—223 (англ.)

Описан з-д, выпускающий бетонные блоки. Формующий станок имеет часовую производительность 1080 блоков 200 × 200 × 400 *мм*. Твердение блоков осуществляется в две стадии: вначале 8 час. в камере с насыщ. паром при атмосферном давлении, а затем 12 час. в автоклаве размером 3 × 36 *м*. Единовременно в автоклав загружается 9000 блоков. И. Смирнова

29651. **Производство газообразных блоков SKÚS 700 в полузаводских условиях. Смржик** (Poloprevádzková výroba plynobetónových tvaroviek SKÚS 700. Smržík Florián), Stavba, 1957, 4, № 6, 172—175 (словацк.)

Блоки, изготовленные из словацкого сырья и подвергнутые автоклавной обработке, по качеству не уступают «Сипорекс» и «Итонг». И. Стефановский

29652. **О водонепроницаемости пропаренных бетонов. Капкин М. М.,** Научн. сообщ. Всес. н.-и. ин-т цемент. пром-сти, 1957, № 1, (32), 28—30

Водонепроницаемость бетонов, пропаренных по режиму (в час.) 4—14—4, резко повышается при переходе от пластичной к жесткой консистенции. Пропаривание повышает водонепроницаемость, причем эффективность этого метода увеличивается с понижением В/Ц. М. Степанова

29653. **К вопросу о слишком раннем пропаривании бетонных образцов. Зеркин** (Zu frühzeitige Dampfbehandlung von Beton — Formlingen. Serkin W.), Beton, 1957, 7, № 8, 249 (нем.)

На основании проведенных опытов отмечается необходимость предварительного выдерживания перед пропариванием (П) бетонных изделий, изготовленных на основе обычного портланд-цемента. Рекомендуется начинать П изделий не ранее, чем через 3 часа после их изготовления. Описывается простейшая методика лабор. исследований для установления длительности П бетонных образцов. Г. Копелянский

29654. **Влияние повторного вибрирования на свойства портланд-цементного бетона. Сойер, Ли** (The effects of revibration on properties of portland cement concrete. Sawyer D. H., Lee S. F.), Proc. Amer. Soc. Test. Mater., 1956 (1957), 56, 1215—1227. Discuss., 1228 (англ.)

Исследование имело целью выяснить, как влияет на свойства бетона временная остановка процесса твердения, достигаемая посредством повторного вибриро-

вания (ПВ) бетона через некоторое время после его укладки. Процессу ПВ подвергались образцы бетонов с воздухововлекающими добавками (ВД) и без них, твердевшие от 45 мин. до 6 час. Полученные данные сравнивались с результатами испытаний контрольных бетонов нормального твердения (без ПВ). Опыты показали, что ПВ значительно повышает прочность бетона (с ВД — через 5 час., без ВД — через 6 час.). Долговечность бетона без ВД резко снижается при ПВ, в то время как на долговечности бетона с ВД процесс ПВ практически не отражается. ПВ, проведенное через допустимый отрезок времени, не вызывает расслоения бетона. В. Левман

29655. **Безавтоклавный конструктивный пенобетон на золе ТЭЦ. Зинкин А. М.,** Тр. Среднеаз. политехн. ин-та, 1957, вып. 4, 232—236

29656. **Расчет бетонной смеси с использованием золы. Накамура, Яно,** Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1957, № 125, 28—42 (японск.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 58281.

29657. **Методы испытания морозостойкости. Хёфген** (Probleme um die Prüfung der Frostbeständigkeit. Hoeffgen Hermann), BLGA Rundschau, 1957, № 5, 143—149 (нем.)

Критич. обзор некоторых методов испытания морозостойкости строительных материалов. М. Маянц

29658. **Деформации и напряжения в бетоне, вызываемые его усадкой. Вальц** (Über Längenänderungen und Spannungen durch Schrumpfen und Schwinden des Betons. Walz K.), Betonstein-Ztg, 1957, 23, № 7, 523—526 (нем.; рез. англ., франц.)

Отмечается, что величина усадки бетона (Б) зависит от его состава, характера уплотнения, а также от климатич. условий и линейных размеров бетонных элементов. Подробно рассматриваются причины, вызывающие трещинообразование в Б. Отмечается, в частности, что трещины появляются тогда, когда усадке противодействуют внешние силы, как, напр., заделка бетонного элемента, собственный вес, трение об опору и т. д. Подобные недостатки можно легко устранить применением рациональных конструкций. Кроме того, имеют место так называемые «Собственные напряжения», возникающие в результате различной степени высыхания поверхностной зоны Б и его центра, а также напряжения в самой структурной решетке. Указанные напряжения нередко обусловливают уменьшение прочности на растяжение и изгиб бетонных элементов, а также приводят к трещинообразованию. При установлении предела прочности на растяжение и изгиб рекомендуется испытание влажных образцов. Величина так называемых «собственных напряжений» в значительной степени зависит от образования капилляров в цементном камне. Указывается далее на зависимость уменьшения прочности Б при его высыхании от величины усадки заполнителей. Для предупреждения возникновения высоких «собственных напряжений» рекомендуется не допускать быстрого высыхания бетонных изделий, особенно после автоклавной обработки. Е. Штейн

29659. **Опыт ремонта бетонных покрытий. Шефдевиль** (Quelques essais pour une solution de réparation des revêtements bétonnés. Chefdeville M.), Matér. et techn. engins-fusées et aviat. T. 1. Paris, A. E. R. A., 1956, 297—298 (франц.)

Наиболее существенные и часто наблюдаемые повреждения бетонных покрытий: дефекты поверхности вследствие плохой отделки, шелушение поверхности, вызванное недостаточной морозостойкостью или пожаром, сколы вдоль швов и на углах плит, трещины различного происхождения. Для устранения перечисленных дефектов (кроме трещин) наилучшим решением является применение р-ров с добавкой поливинилацетата в кол-ве 20% веса цемента. Прочность таких р-ров на сжатие увеличивается в 3—4 раза при твердении в условиях 50%-ной относительной влажности, модуль упругости значительно уменьшается, а стойкость к истиранию, действию мороза и хим. агрессии повышается. В случае твердения р-ра под водой благоприятного влияния добавки не проявляется. Другим решением является использование цементных р-ров, к воде затворения которых добавлена битумная эмульсия. При этом увеличивается сцепление, уменьшается модуль упругости, возрастает удлинение при растяжении. И. Смирнова

29660. **Швы бетонных взлетных дорожек и реактивная авиация. Жёфруа** (Les joints de pistes en béton et l'influence des avions à réaction. Jeuffroy M.), Matér. et techn. engins-fusées et aviat. T. 1. Paris, A. E. R. A., 1956, 289—293 (франц.)

Для создания надежных покрытий взлетных дорожек рекомендуется: замена покрытий из обычного бетона напряженно армированным железобетоном без швов. 2-е решение состоит в применении двух уплотняющих шов материалов. Нижний слой состоит из пластичного материала, который должен придать плотность шву. Верхний слой выполняется из более жесткого материала, который играет роль защиты. Пригодным для этой цели материалом является пористая резина, которая может претерпевать значительные деформации, а под действием пламени обгорает с поверхности, но не плавится. И. Смирнова

29661. **Роль вредных солей в стабилизации грунта с использованием цемента и без него. 3. Уппал, Капур** (Role of detrimental salts in soil stabilization with and without cement — 3. Uppal I. S., Kapur B. P.), Indian Concrete J., 1957, 31, № 7, 228—231 (англ.)

Наличие в грунте солей Na_2SO_4 и Na_2CO_3 часто приводит к разрушению грунтовых дорог по той причине, что переменная гидратация и дегидратация этих солей под воздействием атмосферных условий сопровождается объемными изменениями солей. Опыты авторов показали, что при гидратации соли $MgSO_4$ практически не наблюдается изменения объема. Были также проведены опыты по определению влияния добавки соли $MgSO_4$ (от 0 до 5%) на физ.-мех. свойства грунтоблоков, изготовляемых с добавкой цемента и без цемента. В опытах использовались четыре разновидности глинистых и суглинистых грунтов. Грунтоблоки хранились в условиях переменной т-ры и влажности и подвергались попеременному увлажнению и высушиванию. Проводились также опыты по определению капиллярной адсорбции влаги с последующим высушиванием. На поверхности грунтоблоков, сформованных без добавки цемента, наблюдались высолы, если содержание $MgSO_4$ было более 1%. При наличии в смеси 2,5% цемента появление высолов наблюдалось лишь при содержании в грунте солей $MgSO_4$ в кол-ве 5%. Наличие в грунте соли $MgSO_4$ в кол-ве до 2% практически не оказывает влияния на показатели пластичности грунта; с дальнейшим повышением содержания $MgSO_4$ пластичность грунта несколько снижается. Введение добавки в грунт $MgSO_4$ приводило к снижению прочности грунтоблоков. Однако грунтоблоки с содержанием $MgSO_4$ до 5% после года хранения в естественных условиях (на воздухе) не имели видимых признаков разрушения, тогда как такие же грунтоблоки, но с содержанием солей Na_2SO_4 и Na_2CO_3 разрушились после 3 месяцев. Наблюдения за усадкой и набуханием грунтоблоков также показали, что наличие в почве $MgSO_4$ менее опасно по сравнению с солями Na_2SO_4 и Na_2CO_3. Вредное влияние соли $MgSO_4$ при содержании ее даже в кол-ве 5 % может быть полно-

стью устранено введением в грунт 7,5—10% цемента. Сообщение 2 см. РЖХим, 1956, 78860. П. Зильберфарб

29662. **Изучение связи между бетоном и арматурой.** Юнссон (Investigations of bond between rein force-ment and concrete. Jonsson Olov. Handl. Svenska forskningsinst. cement och betong, 1957, № 29, 60 pp., ill.) (англ.)

29663. **Разрушение колонн железобетонной градирни из неморозостойкого бетона. Алексеев С. Н.,** Бетон и железобетон, 1957, № 9, 368—369

Причиной разрушения является замораживание насыщ. водой пористого бетона (Б). Низкая морозостойкость примененного Б обусловлена недостаточной плотностью его структуры, слишком высоким В/Ц (0,59), а также загрязненностью гравия, содержавшего ~20% песка и 11,3% пылевидных фракций. Резкое охлаждение изделий после пропаривания могло также сказаться на их морозостойкости. Е. Штейн

29664. **Процессы твердения и технические свойства магнезиального огнеупорного раствора для футеровок вращающихся печей. Ключаров Я. В., Мешалкина Н. В.,** Цемент, 1957, № 5, 14—19

Исследовался химизм процесса твердения магнезиального р-ра, изучалось влияние на процесс твердения модуля жидкого стекла, зернового состава и степени обжига заполнителя, а также условий хранения р-ра. Кроме того, изучено влияние хим. состава и степени обжига заполнителя, его зернового состава, а также условий и сроков хранения образцов на технич. свойства р-ров. Были применены хим., петрографич., рентгеновский, спектральный, термич. и весовой анализы. Установлено, что при взаимодействии MgO с жидким стеклом образуются гидросиликаты магния типа — $MgO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$. Состав образующихся гидросиликатов непостоянен и зависит как от модуля стекла, так и от условий и сроков хранения образцов. Кроме этого гидросиликата образуется еще немного $Mg(OH)_2$. В обожженном р-ре установлено присутствие форстерита и щел. силиката магния типа $Na_2O \cdot MgO \cdot SiO_2$. Исследование технич. свойств р-ров показало, что лучшими свойствами обладают р-ры, приготовленные на стекле с гораздо более низкой плотностью, чем рекомендуется действующей инструкцией (1,35). Присутствие в заполнителе свободной CaO значительно ускоряет схватывание и увеличивает прочность в первые сроки. Б. Варшал

29665. **Влияние кремнийорганических соединений на свойства цементных растворов. Крешков А. П., Храмова В. И.,** Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 91—95

Небольшая добавка к портланд-цементу этилового эфира ортокремневой к-ты и кубового остатка этилового эфира ортокремневой к-ты понижает водопотребность и ускоряет сроки схватывания цемента. Кремнийорганич. добавки в дозировках 0,5% приводят к повышению прочности портланд-цемента в среднем на 20%. М. Степанова

29666. **Составы растворов и содержание в них вяжущего. Харизиус, Маттиас** (Mischungsverhältnis und Bindemittelgehalt von Mörtel. Charisius K., Matthias E.), Zement-Kalk-Gips, 1957, **10**, № 9, 359—365 (нем.; рез. англ., франц.)

Описание методик подбора состава растворной смеси и определение вяжущего в р-ре, предложенных автором. Рассматриваются два вида вяжущих: практически полностью растворимых в соляной к-те (напр., строительная известь, портланд-цемент) и частично растворимых (напр., трассовый портланд-цемент), и два вида заполнителей, практически нерастворимых в соляной к-те (напр., кварцевый песок) и частично нерастворимых (напр., кварцевый песок с известковыми включениями). Г. Копелянский

29667. **Опыт применения нового замедлителя схватывания цементных растворов на промыслах Грознефти. Булатов А. И.,** Новости нефт. техн. Нефтепромысл. дело, 1957, № 9, 9—10

В качестве замедлителя схватывания цементных р-ров, применяемых в сверхглубоких скважинах с т-рой 150° и давл. до 500 *ат*, рекомендуется 10%-ный водн. р-р натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы. М. Степанова

29668. **Некоторые электрические свойства асфальтобетона. Поройков И. В., Велецкая О. И., Норина И. А.,** Тр. Моск. автомоб.-дор. ин-та, 1957, вып. 20, 209—214

На основании полученных данных о значениях диэлектрич. проницаемости асфальтобетона установлены соотношения, которые при известных компонентах и т-ре асфальтобетона позволяют определить процентное содержание битума путем измерения диэлектрич. проницаемости образцов. Показано, что минер. порошок уменьшает энергию диссоциации молекул, и, следовательно, асфальтобетонная смесь не является простой механич. смесью органич. вяжущего и минер. материалов. М. Степанова

29669. **Дорожные покрытия на основе дегтя. Рейнбот** (Über Asphaltteer-Rauhbeläge mit Straßenteer. Reinboth Kurt), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1956, 7, № 4, 147—149 (нем.)

29670. **Извлечение асбестового волокна из руды путем применения воздушного классификатора. Культин Е. И.,** Сб. научно-исслед. работ. Н.-и. и проектн. ин-т механ. обработки полезных ископаемых, 1957, вып. 99, 45—70

Исследован в полупромышленных условиях вопрос обогащения асбестовых руд методом воздушной классификации взамен метода отсасывания. Опыты дали положительные результаты. Разработана технологич. схема обогащения асбестовых руд с применением воздушной классификации. Б. Варшал

29671 К. **Определение содержания твердых частиц в отходящих газах цементных печей и их состав. Илефельдт** (Bestimmung des Gehalts an Feststoffen in den Abgasen der Zementwerke und deren Kornzusammensetzung. Ihlefeldt H. Düsseldorf, Verein Dtsch Zementwerke e. V., 1955, 106 S., ill.) (нем.)

29672 К. **Крупные блоки в строительстве. Технология производства. Сб. статей.** Ред. **Латаш М. Я.** (Новое в строит. техн., вып. 12) Киев, Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект. УССР, 1957, 148 стр., илл., 8 р. 10 к.

29673 С. **Цемент трассовый** (Cement trasový). Чехосл. стандарт 722122, 1957

29674 С. **Физические и механические испытания цементов** (Cementy. Fysikální a mechanické zkoušky cementu). Чехосл. стандарт 722110, 1957

29675 С. **Диатомиты для тепловой изоляции** (Křemelina surová). Чехосл. стандарт 727111, 1956

29676 П. **Способ обработки алебастра. Дурно** (Procédé de traitement du plâtre. Dournaud Pierre-André-Jean). Франц. пат. 1121125, 23.07.56

Патентуется способ обработки алебастра с целью ускорения твердения и получения высокой механич. прочности затвердевшего материала. Форма, в которую производится отливка, имеет водопроницаемую мембрану (две металлич. сетки, между которыми заключен угольный порошок), сообщающуюся с вакуум-установкой для отсоса воды и присоединенную к отрицательному полюсу источника тока напряжением 120—220 *в*. В форму заливается жидкая масса (60—70% воды), к которой добавлен электролит (замедлитель или ускоритель схватывания или в-ва, уменьшающие растворимость). И. Смирнова

29677 П. Водонепроницаемый цемент. Мурата. Японск. пат. 2684, 11.04.56

К цементу добавляют органич. р-рители, напр., метанол, ксилол, толуол, сольвентнафту, уайт-спирит или их смеси; жирные и нафтеновые к-ты и соли. Смеси хорошо перемешивают. К смеси может быть добавлено небольшое кол-во ускорителя твердения, пластификатора и пигмента. Пример. На 100 ч. цемента добавляют 2 ч. металлич. мыла и 5 ч. метанола или ксилола или смеси ксилола с метанолом. Все это хорошо перемешивают и подогревают (можно не подогревать).
В. Зломанов

29678 П. Изготовление черепицы. Сибаяма [Сибаяма Эйити, Итимура Синго]. Японск. пат. 2341, 29.03.56

На поверхность бетона накладывается несколько слоев цемента, окрашенного в различные цвета. Непосредственно перед схватыванием цемента на поверхности делаются впадины и выступы. На бетонную плиту накладывается цветная черепица или глазурованная плитка, также имеющая соответствующие выступы и впадины. Плитка при наличии цемента соединяется с бетонной плитой и в результате получается красивая черепичная плитка, которая может быть использована для облицовки зданий. М. Гусев

29679 П. Устройство для приготовления бетонных смесей меняющихся составов (Vorrichtung zum Herstellen von in der Zusammensetzung wechselnden Betongemischen) [CHRONOS-Werk, Reuther und Reisert K. G.]. Пат. ФРГ 962412, 18.04.57

Устройство для приготовления меняющихся по своему составу бетонных смесей с помощью автоматически управляемых с центрального пункта ленточных весов для взвешивания компонентов, отличается тем, что ленточные весы установлены над бетономешалками и оборудованы приспособлениями для автоматич. отвешивания. Ленточные весы снабжены заранее настраиваемым счетчиком, устанавливаемым перед каждым взвешиванием. Настройка счетчика производится с центрального пульта. Г. Копелянский

29680 П. Способ и приспособление для изготовления бетонной смеси. Брейтер (Verfahren und Vorrichtung zum Herstellen von Beton. Breiter Kurt). Пат. ФРГ 952235, 15.11.56

Способ произ-ва бетонной смеси при использовании непрерывно вращающегося смесительного барабана (Б) с периодич. выгрузкой, отличается тем, что подлежащие смешению материалы подаются в Б непрерывно только до желательной степени его заполнения, а бетонная смесь выгружается периодически. Мешалка представляет собой вращающийся Б с находящимся над ним резервуаром, соединенным с внутренней полостью Б посредством механически дозирующего транспортного устройства, и имеет приспособление для выключения транспортного устройства по достижении требуемой степени заполнения Б. Выключение транспортного устройства осуществляется весом загрузки, для чего передняя опора Б у выгрузочного отверстия располагается на пружинном взвешивающем устройстве, а задняя опора — шарнирная. Выключение транспортного устройства осуществляется при повороте Б вокруг задней опоры на определенный угол под влиянием заданного веса загрузки. Е. Штейн

29681 П. Способ изготовления легкого бетона и установка для осуществления этого способа. Скворонский (Sposób wytwarzania lekkiego betonu oraz urządzenie do wykonywania tego sposobu. Skowroński Stanisław). Польск. пат. 36589, 20.09.55

Способ заключается в следующем: воздух вводится в бетонную смесь с помощью спец. устройства, которое представляет собой бак для бетонной смеси, соединенный с наклонным желобом, перфорированным снизу и снабженным перемешивающими лопастями. В бетонную смесь, движущуюся по желобу, с помощью компрессора нагнетается воздух. Одновременно лопасти перемешивают смесь для равномерного распределения подаваемого воздуха. Лопасти установлены так, что могут поворачиваться в различных направлениях.
Б. Левман

29682. Способ получения литых изделий, напр. легкого бетона. Лундгрен, Ульссон (Sätt vid tillverkning av gjutmassa, t. ex. lättbetong. Lundgren B. A. R., Olsson K. G.) [Internationalla Siporex AB]. Швед. пат. 157995, 26.02.57

Способ получения бетонных плит, отличающийся тем, что для выравнивания т-ры в отлитой плите в процессе твердения форму ставят на пол с змеевиком, в котором течет вода необходимой т-ры. К. Герцфельд

29683 П. Способ изготовления огнестойких строительных плит. Бьоркман (Method of producing noncombustible building boards. Bjorkman E. B.). Англ. пат. 707182, 14.04.54

Несгораемые строительные плиты и т. п. получают из стеклянной, горной или шлаковой шерсти или асбеста (без и с добавлением древесных волокон) и 2%-ного р-ра желированного крахмала, к которому можно добавлять камедь, фенольные, крезольные, меламиновые, мочевинные смолы или мыла смоляных к-т, эмульгированное талловое масло, кровяной альбумин, производные целлюлозы, или неорганич. связующие в-ва, напр. растворимое стекло и т. п. Минер. волокно вносят в разб. р-р крахмала и NaOH, осаждая клей прибавлением H_2SO_4 до pH 5,8 или сульфата Al, Fe или Zn. Образуются плотные или пористые плиты, с применением и без применения прессования; их можно покрывать древесной массой или асбестовым волокном, спрессовывать и сушить попарно. Ю. В.

29684 П. Звукоизоляционный листовой материал и связующее для него. Гроскопф (Sound deadening sheet material and bonding materials therefor. Groskopf Edwin Otto) [The Philip Carey Manufacturing Co.]. Пат. США 2742373, 2742374, 17.04.56

Патентуется слоистый звукоизоляционный материал, состоящий из двух слоев строительного картона, связанных между собой битумной эмульсией. Э. Левина

29685 П. Шахтные печи для обжига известняка, доломита или магнезита. Эйген (Schachtofen zum Brennen von Kalkstein, Dolomit oder Magnesit. Eigen Hans). Пат. ФРГ 959536, 7.03.57

Шахтные печи для обжига известняка, доломита или магнезита с подводом газа в зону обжига прямотоком, а в зону подогрева и охлаждения — противотоком отличаются тем, что между зонами подогрева и обжига, равно как и между зонами обжига и охлаждения устроено по одному шлюзу, допускающему пропуск обжигаемого сырья, но не газа. Между перечисленными зонами устанавливается по одному выносному приспособлению, подвижная часть которого выполняется из высокоогнеупорного материала. Е. Штейн

29686 П. Усовершенствования печей для обжига извести и цемента. Эпштейн (Perfectionnements aux fours à chaux et à ciment. Epsztein Zusie) [Cie de Fives-Lille]. Франц. пат. 1116508, 8.05.56

Патентуются приспособления для вращающихся печей, работающих по сухому способу. Приспособления представляют собой установленные в поперечном сечении печи дырчатые радиальные перегородки.
И. Смирнова

См. также: Развитие науки о бетоне 27497. Межкристаллитные прослойки в гипсе 27776. Получение кусковой магнезиальной извести 29451

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 29687—31306 | № 9 | 10 мая 1958 г.

IV

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
(Часть 3)

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы *С. З. Тайц, Б. П. Фабричный*

29687. **О развитии промышленного электросинтеза органических соединений. Антропов Л. И.,** Хим. пром-сть, 1957, № 5, 272—274

Обзорная статья. Предложен ряд мероприятий, которые должны способствовать более широкому применению электрохим. методов в пром-сти органич. синтеза. Библ. 11 назв. В. Оноприенко

29688. **Успехи нефтехимической промышленности I. Коллинсвуд, Макинтош, Стейнер** (Recent developments in petroleum chemicals — I. Collinswood P. N., Mackintosh C. F. M., Steiner H.), Petrol. Times, 1957, 61, № 1553, 146—149 (англ.)

Обзор современного состояния и направлений развития в США, Канаде, Японии и Европе пром-сти химикатов, получаемых из нефти, в особенности — производных этилена. Библ. 10 назв. О. Черноцов

22689. **Производство растворителей и пластификаторов в Японии за 1956 год. Кавасаки,** Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1957, 15, № 6, 312—315 (японск.)

Обзорная статья. Б. Ф.

29690. **Связь работ Реппе с нефтехимической промышленностью. Йосикава,** Юки госей кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1956, 14, № 9, 514—549 (японск.)

Обзор. Библ. 28 назв. М. Пасманик

29691. **Магнийорганические соединения в химической промышленности. Стерн** (The grignard reagents in chemicals manufacture. Stern E. S.), Chem. Prod., 1957, 20, № 9, 357—360 (англ.)

Обзор методов получения Mg-органич. соединений, используемых при этом р-рителей и аппаратуры, а также основных направлений применения. Дан анализ трудностей, связанных с промышленным применением Mg-органич. соединений. В. Лившиц

29692. **О составе бутиленов, получающихся в процессе С. В. Лебедева. Пигулевский В. В., Леонтьева В. В.,** Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 8, 1267—1270

Методом низкотемпературной ректификации псевдобутиленовой фракции газа, полученного при синтезе дивинила из спирта по Лебедеву, на спец. колонке (эффективность 19,5 теоретич. тарелок) исследован состав бутиленов, содержащихся во фракции. Технич. псевдобутилен содержит $\sim 70\%$ β-C_4H_8, 20% α-C_4H_8 и $\sim 3\%$ *изо*-C_4H_8 при соотношении β-C_4H_8 : α-C_4H_8 : *изо*-C_4H_8 = 3,4 : 1 : 0,18. Соотношение β-C_4H_8 : α-C_4H_8 соответствует равновесному для т-ры $\sim 400°$. *изо*-C_4H_8 образуется в процессе контактирования C_2H_5OH изомеризацией α-C_4H_8 и β-C_4H_8, присутствие *н*-C_4H_{10} (2%) объясняется частичным гидрированием *н*-C_4H_8 над катализатором Лебедева. Приведен состав и кривая разгонки технич. псевдобутилена. К. Склобовский

29693. **Производство и свойства четыреххлористого углерода и хлорбромметана. Грайс** (Manufacture and properties of carbon tetrachloride and chlorobromomethane. Grice J. O.), Manufact. Chemist, 1957, 28, № 3, 116—119 (англ.)

CCl_4 получает из CS_2 и Cl_2 2-стадийным процессом; CH_2ClBr получают бромированием CH_2Cl_2 в присутствии Al. Приведены свойства и основные области их применения. Н. Дабагов

29694. **Прямой синтез хлористого винила из газов крекинга метана. Трандафиреску, Кославский, Банк** (Utilizarea directă a gazelor produse prin cracarea metanului, pentru fabricarea clorurii de vinil. Trandafirescu G., Koslawski L., Banck E.), Rev. chim., 1957, 8, № 3, 147—154 (рум.; рез. русск., нем.)

Хлористый винил (I) получали р-цией HCl с крекированным природным газом (содержание C_2H_2 10—12%) на полузаводской установке. Установлено, что при 170° в кожухе реактора конверсия C_2H_2 достигает 96—98% при времени контакта 65 сек., т. е. аналогична конверсии C_2H_2 при синтезе I из конц. C_2H_2. I может быть выделен из реакционной смеси поглощением р-рителями или адсорбцией активным углем. При начальной конц-ии I 13% насыщение угля (0,15 *кг* I на 1 *кг* угля) достигается за 4 часа, десорбцию осуществляют при 120°. Конц-ия I в продукте десорбции 85—87%. Л. Песин

29695. **Каталитический метод получения изопропилового спирта. Попов В. А.,** Тр. Научн. студ. о-ва Горьковск. политехн. ин-та, 1957, вып. 1, 90—94

Пропиленовую фракцию (ПФ) пирогаза гидратировали до *изо*-C_3H_7OH (I) на жидком катализаторе (ЖК) ПФ из балона подавали снизу в реактор с внутренним Pb-стаканом, в котором находился ЖК, туда же насосом подавали воду. Полученный I конденсировали, остаточный газ смешивали со свежей порцией ПФ. Конденсат фракционировали, I определяли во фракции с т. кип. 79—98° бихроматным методом. Изучено влияние т-ры, давления, объемной скорости подачи и активирующих прибавок к ЖК. При 125°, 6 *ати*, объемной скорости 805 *нл* ПФ на 1 *л* ЖК в 1 час (ЖК содержал 55% H_2SO_4, 1% $H_2B_2O_3$ и 0,5% $CoSO_4$) конверсия ПФ достигала 3,98%. Кол-во побочных продуктов увеличивалось с ростом т-ры и давления и уменьшалось с увеличением объемной скорости. Приведены схема модельной установки и таблицы результатов, получен-

ных в различных условиях с применением различных ЖК. К. Склобовский

29696. **Влияние воды и некоторых основных веществ на гидрирование ацетона.** **Орито, Кавати,** Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 6, 457—459 (японск.)

Ацетон подвергали каталитич. гидрированию под давлением H_2 ~ 40 *ат* и т-ре 30—80° в качающемся автоклаве в присутствии Ni-Cr-, Co-Cr- или Cu-Cr-катализатора на кизельгуре (1 : 0,1 : 1) и 0,04—8 мол.% воды, $(C_2H_5)_3N$ или NaOH. Скорость поглощения H_2 в процессе гидрирования измеряли в течение 60 мин. Гидрирование заметно промотируется в случае применения Ni-Cr на кизельгуре, особенно в присутствии NaOH; скорость поглощения H_2 была примерно в 30 раз больше, чем в контрольном опыте. При использовании Co-Cr на кизельгуре добавки не давали столь заметного эффекта, при работе с Cu-Cr на кизельгуре добавление воды подавляло р-цию. Рассмотрен механизм гидрирования. [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 7, 4773 д] Katsuya Inouye.

29697. **Получение уксусной кислоты и уксусного ангидрида.** **Виноградов А. А., Гуревич С. Г., Филимонова Н. В.,** Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 1, 46—52

Обзор современных методов промышленного синтеза CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$. Библ. 37 назв. О. Черноцов

29698. **Исследование применения трихлорэтилена для азеотропного обезвоживания уксусной кислоты.** **Струмилло, Шапиро** (Badanie trójchloroetylenu jako czynnika azeotropowego do odwadniania kwasu octowego. **Strumiłło C., Szapiro S.**), Przem. chem., 1957, 13, № 8, 442—444 (польск.; рез. русск., англ.)

Для установления практич. возможности и экономич. целесообразности обезвоживания CH_3COOH при помощи трихлорэтилена (I) определены эксперим. путем кривые равновесия систем: I — CH_3COOH и азеотроп (I + вода) — CH_3COOH. Приведена схема прибора и описана методика наблюдений. Определена высота, соответствующая единице массопередачи для системы азеотроп — CH_3COOH на ректификационной колонке с насадкой. Отношение этой высоты к такой же высоте для системы C_2H_5OH — вода, имеющей сравнительно с другими двойными системами небольшую высоту, соответствующую единице массопередачи, составляет 1,41. В связи с этим ожидается, что обезвоживание CH_3COOH азеотропным методом с помощью I может быть осуществлено в малоэффективной колонне. З. Р.

29699. **Изучение синтеза мочевины из CO_2 и NH_3 (возвращение в реакцию непрореагировавших газов).** **Орито, Като, Симада, Накаяма,** Токё когё сикэнсё хококу, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst. Tokyo, 1956, 51, № 1, 1326, ii—i (японск.; рез. англ.)

При получении мочевины из CO_2 и NH_3 непрореагировавший NH_3 отделяют от продуктов р-ции уменьшением давления и т-ры и сжижением NH_3, непрореагировавший CO_2 выделяют вместе с оставшимся NH_3 в виде водн. р-ра. Если для синтеза употребляют 100—130%-ный избыток NH_3, то примесь CO_2 к отделяемому NH_3 можно удалить, превратив CO_2 в твердое состояние, или вымыванием водн. NH_3. Если для облегчения извлечения непрореагировавших газов добавляют NH_3 и воду, то отделенный NH_3, содержащий немного CO_2, может быть легко выделен сжижением. Смесь непрореагировавших газов может быть также разделена на колонне с насадкой. И. Шалавина

29700. **О способах получения тиомочевины.** **Исино,** Кэмикару эндзиниярингу, Chem. Engng, 1957, 2, № 4, 347, 362—368 (японск.)

Обзор. Библ. 133 назв.

29701. **Гидрирование фенола в циклогексанол. Кинетика гидрирования и возможность получения циклогексанона, как промежуточного соединения.** **Борецкая, Трещенович** (Z badań nad uwodornianiem fenolu do cykloheksanolu. Kinetyka uwodorniania i możliwości otrzymywania cykloheksanonu jako związku pośredniego. **Borecka I., Treszczanowicz E.**), Przem. chem., 1957, 13, № 9, 537—540 (польск.; рез. русск., англ.)

Гидрирование фенола (I) производили во вращающемся со скоростью 20 об/мин. автоклаве из нержавеющей стали, емк. 4,5 *л* с электроподогревом. В автоклав помещали 190 *г* кристаллич. I и катализатор (К) и порциями подавали электролитич. H_2. Р-цию считали законченной, когда давление не падало 15 мин. В продукте р-ции определяли содержание непрореагировавшего I, циклогексанона и воды, а также измеряли показатель преломления. В качестве К были испытаны CuO и Cr_2O_3, осажденные на SiO_2 и Ni, осажденный на Al_2O_3. Последний К оказался более активным и устойчивым (потеря активности около 20% после 19 циклов). Катализатор Ni/Al_2O_3 получали одновременным осаждением гидроокисей Ni и Al из р-ров Ni-нитрата и Na-алюмината, их термич. разложением и восстановлением NiO действием H_2, при 320° в течение 8 час. Активность К возрастает при повышении т-ры, давления и увеличении кол-ва. Для гидрирования I в циклогексанол (II) оптимальная т-ра 170—180°, давл. 25—30 *ат*. При этих условиях, при использовании 2% К, р-ция проходила почти на 100%, полупериод р-ции 30 мин. При т-ре > 250° Ni-катализатор работает неселективно. Ni-катализатор в незначительной степени теряет активность от окисления на воздухе. Установлено, что циклогексанон может быть получен непосредственно из I как промежуточное соединение в процессе гидрирования в II или как продукт вторичного дегидрирования II. З. Рачинский

29702. **Алкилирование дихлорбензолов олефинами.** **Мамедалиев Ю. Г., Бабаханов Р. А.,** Мə'рузəлəр. Азəрб. ССР Элмлəр Акад., Докл. АН АзербССР, 1957, 13, № 8, 853—857 (рез. азерб.)

Новое каучукогенное соединение — 2,5-дихлорстирол получают из $C_6H_4Cl_2$ (I), главного побочного продукта хлорирования C_6H_6. I алкилируют олефинами, полученный алкилат дегидрируют. Алкилированием *n*-I пропиленом, полученным из *изо*-C_3H_7OH, при 60° в присутствии 95%-ной H_2SO_4, при соотношении I : C_3H_6 : H_2SO_4 = 1 : 1 : 1,5, получен алкилат, обработкой которого выделен 2,5-дихлоризопропилбензол (II), т. кип. 220—223°, d_4^{20} 1,1602, $n^{20}D$ 1,5346, выход 70%. Аналогично из *o*-I получен *o*-II, т. кип. 225—228°, d_4^{20} 1,1658, $n^{20}D$ 1,5338, выход 70—75%. Оба II описаны впервые. К. Склобовский

29703. **О реакции хлорирования толуола в боковую цепь. Ч. I.** **Квецинский, Маслош, Ветеская** (O reakcji chlorowania toluenu w łańcuchu, cz. I. **Kwieciński L., Masłosz J., Wieteska E.**), Przem. chem., 1957, 13, № 8, 467—471 (польск.; рез. русск., англ.)

Хлорированием толуола (I) получают смесь $C_6H_5CH_2Cl$ (II), $C_6H_5CHCl_2$ (III) и $C_6H_5CCl_3$, которые разделяют дробной перегонкой. Исследована колич. зависимость между степенью хлорирования (СХ) I и составом полученной смеси. Хлорирование I производили в жидкой фазе в колонке с насадкой непрерывным методом при 80°, в присутствии нитрила азоизомасляной к-ты (катализатор). Состав продукта определяли рефрактометрически. Во всех опытах Cl_2 вводили в кол-ве 7,1 *г/мин*, I в кол-ве от 1,0 до 3,5 молей на 1 моль Cl_2. Содержание II в продукте уменьшается, а содержание I увеличивается с уменьшением СХ. Оптим. выход получен при СХ 80 мол.%, при этом кон-

версия I составляет 49,4%. Уменьшение СХ при постоянном притоке Cl_2 требует увеличения притока I и приводит к увеличению производительности реактора. Выход II при этом возрастает сначала быстро, затем медленнее, достигая максимума (600 *г/час*) при СХ 40%. При 100%-ном хлорировании выход II 308 *г/час*. Кол-во непрореагировавшего I возрастает по тому же закону как производительность реактора со 128 *г/час* до 883 *г/час*. Содержание III и $C_6H_5CCl_3$ уменьшается с уменьшением СХ с 215 *г/час* при СХ 100% до 91 *г/час* при СХ 40%. При молярном соотношении I к Cl_2 1:1,15 — 1,2 скорости хлорирования в II и в III выравниваются и составляют ~ 1,6 моля/час. Уд. вес. продукта р-ции и величина показателя преломления уменьшается с уменьшением СХ, результаты опытов дают хорошую сходимость с теоретич. расчетами. Приведены таблицы и графики исследованных зависимостей. З. Рачинский

29704. **Хлорирование фенола до пентахлорфенола.** **Ота, Имамура**, Токё когё сикэнсё хококу, Repts. Govt Chem. Industr. Res. Inst. Tokyo, 1957, **52**, № 4, 142—148, xv (японск.; рез. англ.)

Превращение фенола в пентахлорфенол (I) проходит постадийно при следующих т-рах: монохлорирование 45—50°, дихлорирование 50—55°, трихлорирование 65—95°, пентахлорирование 95—170°, причем без катализатора процесс идет гладко до стадии образования трихлорфенола, а затем вместо тетра- и пентапроизводных образуется смола; добавление 4% $SbCl_5$ к реакционной массе незадолго до окончания трихлорирования приводит к получению I, выход 82,9%, и C_6HCl_4OH, выход 6,6% (при этом выделяется HCl в кол-ве 109,6% от теоретич.). Катализаторами могут служить также $AlCl_3$, $FeCl_3$, Sb. Подкислением щел. р-ра, полученного экстракцией реакционной массы р-ром NaOH, выделяют неочищ. I. Лучшим способом отделения окрашенных примесей от I является сублимация с помощью перегретого пара. И. Шалавина

29705. **Окисление фенантрена O_3 до дифеновой кислоты. О'Коннор, Шмитт, Мориконн** (Ozone oxidation of phenanthrene to diphenic acid. O'Connor William F., Schmitt William J., Moriconi Emil J.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 10, 1701—1702 (англ.)

Дифеновую к-ту (I) получают озонированием фенантрена (II), обработкой озонида, образующегося с выходом ~100% (без выделения) O_2, катализируемым O_3, в присутствии CH_3COONa или V_2O_5 и выделением I подкислением реакционной массы. В смесь 32 *г* технич. (90%-ного) II и 320 *мл* CH_3COOH пропускают газ, содержащий 3,5 об.% O_3, со скоростью 116 *л* в 1 час. В процессе р-ции весь II переходит в р-р. Добавляют 20 *мл* 0,3%-ного р-ра CH_3COONa в CH_3COOH и 1—3 часа пропускают газ, содержащий O_3, со скоростью, примерно вдвое меньшей, чем при получении озонида. К р-ру, упаренному в вакууме до объема 50 *мл*, добавляют 25%-ный NaOH до pH 8. Негидролизовавшийся озонид отфильтровывают. Р-р подкисляют до pH 4—4,5 и отделяют смолу. Подкислением до pH 2 осаждают I, которую для очистки растворяют в разб. щелочи, обрабатывают углем и осаждают добавлением HCl. Наибольший выход I получают, если вторую стадию р-ции проводят при 20—25°; выход достигает 50—51% при использовании технич. II, 56% — при использовании чистого II. И. Шалавина

29706. **Сульфирование ароматических соединений. Сульфирование β-нафтиламина. Иида, Окава**, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.; 1956, 59, № 10, 1177—1181 (японск.)

При моносульфировании β-нафтиламина конц. H_2SO_4 при 30—80° образуются только 2-нафтиламин-5- (I) и 2-нафтиламин-8-сульфокислоты (II) в соотношении ~ 40:60%. Длительность сульфирования не отражается, т-ра р-ции мало отражается на выходах; напр., выходы II слегка понижаются с увеличением т-ры (при 30° выходы II на 4% выше, чем при 80°). При 100° образуются в качестве побочных продуктов 2-нафтиламин-6- (III) и 2-нафтиламин-7-сульфокислоты (IV), кол-во которых увеличивается с повышением т-ры и длительности сульфирования, вследствие перегруппировки I и II. Кроме того, I и II перегруппировываются друг в друга. При происходящей перегруппировке I более устойчива чем II. При дисульфировании β-нафтиламина олеумом при 90—120° образуется смесь 2-нафтиламин-5,7-(V) и 2-нафтиламин-6,8-дисульфокислот (VI) (в соотношении 40:60) почти независимо от условий дисульфирования. Приведены ИК-спектры I—VI. Предыдущее сообщение см. РЖХим 1957, 52330 С. Петрова

29707. **Фурфурол — новое отечественное химическое сырье. Мистрик** (Furfural ako nová domáca chemická surovina. Mistrík Ed. Juraj), Chem. průmysl, 1956, 6, № 8, 322—324 (словац.)

Обзор способов переработки фурфурола, включающий методы каталитич. гидрирования и декарбонилирования, образования смол и продуктов конденсации. Библ. 62 назв. С. Войткевич

29708. **Экстракция фурфурола из низкопроцентных фурфурольных вод. Гвяздовский** (Ekstrakcja furfurolu z niskoprocentowych wód furfurolowych. Gwiazdowski L.), Przem. chem., 1957, **13**, № 9, 527—532 (польск.; рез. русск., англ.)

Вследствие близости т-ры кипения азеотропа фурфурол (I) — вода (97,45°) и т-ры кипения воды, фракционная перегонка требует затраты на 1 *т* I нескольких десятков *т* пара и большого кол-ва охлаждающей воды. Применением органич. р-рителя для экстракции I снижают расход пара на перегонку, легко отделяют примеси и получают безводн. технич. I. Сравнение свойств различных р-рителей (приведена таблица) показывает, что р-рителем, наиболее пригодным для экстракции I, является C_6H_5Cl (II). Экстракция I при помощи II целесообразна при содержании I ⩾ 0,5%. Для извлечения остатков I из вод, проэкстрагированных II, следует применять адсорбцию на активном угле или силикагеле. Конц-ия I в р-ре при многоступенчатом противотоке II и механич. перемешивании может быть > 10%. II по сравнению с водой имеет значительно меньшую уд. теплоемкость и теплоту испарения, не образует с I азеотропа и имеет т-ру кипения, значительно отличающуюся от т-ры кипения I, что позволяет применять малоэффективные колонны и небольшое флегмовое число. При применении II экономия пара может достигать 80%. Коэф. распределения I между II и водой в зависимости от условий экстракции составляет 2—10 и более. Наличие в водн. р-ре ацетона или CH_3COOH не оказывает заметного влияния на коэф. распределения. З. Рачинский

29709. **Синтез альдегидколлидина. Нарасаки, Судзуки**, Токё когё сикэнсё хококу, Repts. Govt Chem. Industr. Res. Inst. Tokyo, 1957, 52, № 1, 8—16, i — ii (японск.; рез. англ.)

Оптимальными условиями конденсации паральдегида с NH_3 в альдегидколлидин (α-метил-β′-этилпиридин) (I) являются т-ра 225° (по достижении 200° т-ру следует повышать медленно), 10-кратный избыток 30%-ного водн. NH_3 и молярное соотношение катализатора (CH_3COONH_4) и паральдегида 0,2:1. Выход I 70%. Добавление р-рителей или эмульгаторов не повышает выхода I. При перегонке образующихся оснований получают предгон, состоящий, в основном, из α- и γ-пиколинов, идентифицируемых в виде солей с $HgCl_2$, и хвостовую фракцию, состоящую, в основном, из

β-коллидина (4-метил-3-этилпиридина), 2-пропенил-5-этилпиридина и 2-метил-5-бутенил-(2′)-пиридина, идентифицируемых в виде пикратов. Фракционированием водн. р-ра, собранного при указанной перегонке, получают алкиламины. Некоторые альдегиды, образующие продукты альдольной конденсации с CH_3CHO, реагируют с NH_3 аналогично, давая I и его гомологи. Выделяющийся H_2, реагируя с альдегидами и NH_3, дает смолы. Для высокого выхода I важное значение имеет вода. Р-ция этилвинилового эфира с NH_3 преимуществ перед указанной р-цией не имеет. И. Шалавина

29710. **Йод как катализатор. Акройд** (Iodine as a catalyst. Akroyd P. T. W.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1957, 40, № 10, 845—848 (англ.)

Краткий обзор возможного применения J_2 в качестве положительного и отрицательного катализатора р-ций, применяемых в пром-сти. Библ. 10 назв. Т. Зварова

29711 К. **Нефтехимические продукты. Асл** (The chemistry of petrochemicals. Astle Melvin Jensen. New York, Reinhold; London, Chapman and Hall, 1956, v, 267 pp., ill., 52 sh.) (англ.)

29712 П. **Процесс окислительного дегидрирования. Калб** (Oxidative dehydrogenation process. Kalb George H.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2719171, 27.09.55

Непредельные соединения получают, подвергая окислительному дегидрированию в паровой фазе под действием O_2 в присутствии J_2 при 450—800° органич. в-ва, имеющие C_2H_5- или *изо*-C_3H_7-группы, соединенные с двоесвязанным атомом С. В качестве исходных в-в применяют в-ва с 3—10 атомами С карбоциклич. и N-гетероциклич. рядов, а также алифатич. соединения, в которых вторым атомом, участвующим в образовании двойной связи, является О. При этом процессе вышеуказанные алкильные группы превращаются в алкенильные. С. Тайц

29713 П. **Очистка ацетилена. Кирххоф** (Reinigung von Acetylen. Kirchhoff Siegbert). Пат. ГДР 12190, 6.10.56

Ацетилен, получаемый из CaC_2, очищают от соединений Р и S обработкой окислами N при т-ре ~ 20°. Неочищ. C_2H_2, содержащий 230 *мг/м³* S и 870 *мг/м³* Р, пропускают со скоростью 600 *л/час* через башню, наполненную кольцами Рашига. Туда же прямотоком подают смесь 48% NO_2, 25% NO, 27% N_2O в кол-ве 5 *л/час*. Газ, выходящий из башни, пропускают через пустую камеру емк. 300 *л*, а затем промывают щелочью. Очищ. газ содержит 6 *мг/м³* Р и < 1 *мг/м³* S. Состав смеси окислов N может колебаться в широких пределах. При прямотоке и отсутствии избытка окислов N опасность взрыва исключена. Предложенный способ интенсивнее известных ранее. А. Волынский

29714 П. **Выделение нормальных низкокипящих углеводородов из их смесей при помощи мочевины. Кувада, Мидзутани, Тамура** [Нихон сэкию кабусики кайся]. Японск. пат. 839, 18.02.54

Комплексные соединения (КС) низших углеводородов (УВ) с мочевиной (I) устойчивы только при низких т-рах, поэтому р-цию смеси низкокипящих УВ с I проводят в присутствии легколетучих ускорителей р-ции, напр. CH_3OH (II) при т-ре < 20°, не промывая КС, отгоняют при пониженном давлении II и разветвленные УВ, в случае необходимости повышая т-ру. Разложением КС водой при повышенной т-ре выделяют чистые нормальные УВ с высоким выходом. К 50 *мл* смеси *н*-гептана и толуола (1 : 1 по весу) добавляют 60 *г* порошка I и 4 *мл* II; смесь выдерживают ~ 15 мин. при 0°, затем при 25 *мм* рт. ст. отгоняют II и не вступившие в р-цию УВ, под конец перегонки повышая т-ру до 40°. Остаток разлагают водяным паром и получают 97%-ный *н*-гептан, выход 50%. К 50 *мл* бензина с т. кип. 95—100° прибавляют 75 *г* I и 7,5 *мл* II, поддерживают т-ру 0° в течение 15 мин., затем отгоняют летучие в-ва при 17 *мм* рт. ст. и 40°. Остаток разлагают водяным паром, получают 11,5 *г* нормального УВ с чистотой > 90%. В. Каратаев

29715 П. **Получение галоидных алкилов. Швеглер, Теннант** (Production of alkyl halides. Schwegler Clare C., Tennant Frank M.) [Dow Chemical Co.]. Канадск. пат. 516092, 30.08.55

При присоединении галоидоводорода (HCl, HBr) к олефинам, содержащим 2—4 атома С, в присутствии $AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeCl_3$ или $FeBr_3$ в инертных органич. р-рителях с т-рой кипения выше т-ры кипения получающегося галоидного алкила, вспенивание реакционной массы снижают добавлением небольшого кол-ва S. Олефин и галоидоводород применяют в примерно эквимолекулярных кол-вах. В качестве реакционной среды может применяться получаемый галоидный алкил. В случае р-ции $CH_2{=}CH_2$ с HCl применяют р-ритель с т-рой кипения > 20° и $AlCl_3$; из зоны р-ции непрерывно выводят часть смеси, добавляя туда свежие порции $AlCl_3$ и S. Наличие S в реакционной смеси позволяет вести процесс с большой скоростью без вспенивания. С. Тайц

29716 П. **Способ хлорирования. Браун, Колтон, Ландау** (Chlorination process. Brown David, Colton John W., Landau Ralph) [Chempatents Inc.]. Пат. США 2746998, 22.05.56

Усовершенствование непрерывного способа получения CCl_4 (I), C_2Cl_4 (II) и конц. HCl-к-ты хлорированием алифатич. углеводородов, содержащих 1—4 атома С (CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_4H_8, C_3H_6, C_2H_4, C_2H_2), при 500—700° (предпочтительно 550—650°) состоит в быстром поглощении горячих продуктов р-ции 19—36%-ной HCl-к-той. Смесь 1 моля CH_4 и 3 молей Cl_2 в присутствии разбавителя, напр. I или HCl, пропускают в реактор при указанных условиях. Горячие газы из реактора быстро охлаждают до 60° смешением с потоком 21—36%-ной HCl-к-ты. Несконденсировавшиеся пары охлаждают, сжижают и возвращают в цикл. Газообразный остаток частично сдувают для понижения содержания инертных примесей, а частично возвращают в цикл. Охлажд. смесь разделяют на два слоя. Часть водн. слоя охлаждают до 45—50° и используют для охлаждения новых порций реакционных газов. В случае необходимости в водн. слой добавляют свежие порции воды. Ректификацией органич. слоя получают 0,48 моля II и I. Привес в водн. слое 4 моля HCl. Ректификацией водн. слоя получают конц. HCl-к-ту. Аналогично из 1 моля C_2H_6 и 5 молей Cl_2 получают 0,94 моля II и ~ 6 молей HCl. Из 1 моля C_3H_8 и 5,5 молей Cl_2 получают 1,4 моля II и ~ 8 молей HCl. Для направления процесса в сторону преимущественного образования I уменьшают соотношение углеводород : Cl_2, понижают т-ру р-ции, а в качестве разбавителя из образующейся смеси в цикл возвращают II. Применение описанного метода сводит к минимуму образование C_2Cl_6 и C_6Cl_6. Л. Герман

29717 П. **Получение фторорганических соединений. Геблер** (Verfahren zur Herstellung von organischen Fluorverbindungen. Gäbler Curt). Пат. ГДР 12292, 29.10.56

На хлорированные углеводороды действуют 100%-ной HF в присутствии $SbCl_5$, SbF_3Cl_2, SbF_2Cl_3 (катализаторы). Поскольку в условиях р-ции часто наблюдается спекание, а интенсивное размешивание в самом реакторе по ряду причин невыгодно, все реагенты, за исключением катализатора и р-рителя, совместно с конденсирующейся флегмой предварительно поступают в смеситель; хорошее перемешивание здесь достигается за счет того, что часть реагентов (HF,

флегма, Cl_2, добавляемый для восполнения убыли Cl в катализаторе) вводят в газообразном состоянии. Напр., реактор емк. 250 *л* заполняют на $^1/_3$ равными объемами $SbCl_5$ и CCl_4 (р-ритель). HF и CCl_4 (реагент) в соотношении 1 : 3 вводят непрерывно так, чтобы поддерживать общее заполнение реактора на $^1/_3$. Одновременно в реактор пропускают ток Cl_2 таким образом, чтобы запах его ощущался на выходе. Давление в реакторе 1 *ата*, т-ра $\sim$ 25°. Отходящие газы проходят последовательно низкотемпературную ректификационную колонну, промыватели со щелочью, водой и H_2SO_4, и затем через колонну с KOH. Выход CF_2Cl_2 80%, $CFCl_3$ 5%. Приведена технологич. схема.
Б. Дяткин

29718 П. Получение галоидзамещенных олефинов. Валашевский (Verfahren zur Herstellung von halogensubstituierten Olefinen. Walaschewski Engelbert) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 964043, 16.05.57

Фторхлорпроизводные насыщ. углеводородов, в которых F и H расположены у двух соседних атомов C, пропускают при 400—450° над Al_2O_3 в присутствии спирта, предпочтительно CH_3OH. В этих условиях отщепляется HF, образующий со спиртом фтористый алкил по схеме $CH_2ClCF_2Cl + CH_3OH \rightarrow CHCl{=}CFCl + CH_3F + H_2O$. Если исходное в-во газообразно (напр., CH_3CF_2Cl), его вводят в реактор отдельно от спирта; жидкие галоидалканы предварительно смешивают со спиртом, взятым в избытке, и в реактор подают смесь. При обычном давлении выходы получаются лучше. Следует избегать обуглероживания реактора, так как в результате р-ция направляется в сторону отщепления HCl. В ряде случаев удобно пользоваться инертным газом в качестве носителя. Процесс ведут в фарфоровой трубке (длина 500 *мм* и диам. 30 *мм*), наполненной Al_2O_3 (цилиндры 4 × 13 *мм*), предварительно высушенной в токе N_2 при 400°. Спирт конденсируют в холодильнике, галоидолефин — при —80°, а фтористый алкил — жидким воздухом, 7 ч. CH_2ClCF_2Cl смешивают с 2 ч. CH_3OH и пропускают в течение $\sim$ 1,5 часа с постоянной скоростью через обогреваемую до 400—450° трубку, наполненную цилиндриками из Al_2O_3; воздух из трубки предварительно вытесняют N_2. Получают 4,65 ч. (78%) $CHCl{=}CFCl$. Попутно образуется небольшое кол-во продуктов конденсации. 3 ч. $CHFClCF_2Cl$ и 1 ч. CH_3OH пропускают через реактор при 400—420°. Наряду с маслом, кипящим > 80°, получают 2,4 ч. (90%) $CFCl{=}CFCl$.
Н. Дабагов

29719 П. Усовершенствованный способ производства хлористого винила из 1,2-дихлорэтана и ацетилена (Procédé perfectionné de fabrication de chlorure de vinyle à partir de 1,2-dichloréthane et d'acétylène) [Société Belge de l'Azote et des Produits Chimiques du Marly (S. A.)]. Франц. пат. 1110947, 20.02.56

1,2-$C_2H_4Cl_2$ (I), свободный от 1,1-$C_2H_4Cl_2$ (получен промывкой технич. I 5%-ным водн. NaOH и водой с последующей перегонкой), пропускают при 350—450° над активированным углем (АУ), пропитанным 20—40, предпочтительно 30 вес.% $BaCl_2$ и 0,3—0,7, предпочтительно 0,5 вес.% $HgCl_2$, после чего продукты пиролиза, освобожденные конденсацией от большей части неизмененного I ($\sim$20%), который рециркулируют, и состоящие главным образом из $CH_2{=}CHCl$ (II) и HCl, фильтруют для освобождения от смолы ($\sim$ 0,07 вес.%), смешивают с соответствующим содержанию HCl кол-вом C_2H_2 и пропускают при т-ре < 180°, предпочтительно 110—150°, над АУ, пропитанным 10% $HgCl_2$. Выход II достигает 99,5%, полученный II практически свободен от примесей. 42 *кг/час* очищ. I, нагретого в стальной трубе до 350—450°, пропускают через нагретую до 350—450° печь из трубок диам. 50 *мм*, наполненных АУ, пропитанным 30 вес.% $BaCl_2$ и 0,5 вес.% $HgCl_2$. По выходе из печи газы охлаждают для конденсации неизмененного I, после чего их фильтруют через пористый фарфор, смешивают с 7,4 *м*³ очищ. C_2H_2, свободного от H_2S, SO_2, арсинов, фосфинов, диацетилена и других гомологов C_2H_2, нагревают до $\sim$ 100° и пропускают через стальные трубки диам. 50 *мм*, наполненные АУ, пропитанным 10% $HgCl_2$. Р-ция обычно протекает при 110—150°. По выходе из реактора газы отмывают водой от HCl и компримируют до 12 *ат*. Ректификацией полученной смеси ее освобождают от I и C_2H_2, которые рециркулируют, и получают 1000 *кг* продукта (т. кип. 13,9 ± 0,1°), содержащего 99,99% мономерного II и < 0,005% полимера.
Я. Кантор

29720 П. Стабилизация трихлорэтилена. Стоффер (Stabilization of trichloroethylene. Stauffer William O.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2751421, 19.06.56

Для стабилизации трихлорэтилена (I) и составов на основе I, склонных при контакте с воздухом подвергаться окислению, применяют *трет*-бутил-4-оксианизол (II) в кол-ве 0,0001—1% (лучше 0,001—0,05%) от веса I. Технич. II является смесью изомеров, в которых *трет*-бутильная группа расположена в положениях 2 и 3 по отношению к OH-группе. II особенно пригоден для стабилизации I, применяемого для экстракции пищевых жиров и масел, а также для обезжиривания металлов и для хим. чистки.
Н. Дабагов

29721 П. Переработка олефинов и других ненасыщенных соединений в спирты. Свентославский, Гужинская, Маевская, Верле (Sposób przerobu olefinów i innych związków nienasyconych na alkohole. Świętosławski Wojciech, Górzyńska Janina, Majewska Halina, Werle Janina) [Polska Akademia Nauk]. Польск. пат. 37674, 30.07.55

Спирты получают из олефинов и других ненасыщ. углеводородов действием при низкой т-ре H_2SO_4, разб. органич. в-вами, растворяющимися или реагирующими с ней (органич. основания, спирты и т. п.). После разделения кислотный слой сливают в ледяную воду. Содержащиеся в смеси алкилсерные к-ты гидролизуют нагреванием и отгоняют неочищ. спирт вместе с водой. К 200 *мл* синтина (т. кип. 37—41°) понемногу добавляют смесь 70 *мл* H_2SO_4 и 12 *мл* C_2H_5OH, непрерывно встряхивая смесь при т-ре $\leqslant$ 5°. Кислотный слой, содержащий органич. в-ва, выливают на лед и перегоняют. Сначала отгоняют 5 *мл* синтина и простых эфиров, затем азеотропную смесь спиртов с водой. Получают 60 *мл* амиловых спиртов с примесью C_4H_9OH. Конверсия олефинов 95%. При разбавлении H_2SO_4 не спиртом, а тем же кол-вом воды, получают только 15 *мл* спиртов; при применении конц. H_2SO_4 конверсия олефинов $\sim$ 4,5%. Способ может быть оформлен в виде непрерывного процесса.
З. Рачинский

29722 П. Производство спиртов из олефинов. Смит (Production of alcohols from olefins. Smith Warren M.) [Esso Research and Engng Co.]. Канадск. пат. 523704, 10.04.56

Процесс экзотермич. карбонилирования при повышенных т-ре и давлении заключается в пропускании через зону р-ции (ЗР) H_2, CO, олефина, воды и каталитич. неактивного соединения, содержащего Co, превращении последнего в каталитич. активный Co-карбонил, р-ции олефина, H_2 и CO в присутствии Co-карбонила с образованием продукта, содержащего альдегид, выведении этого продукта, воды и гидрокарбонила Co из ЗР, охлаждении и пропускании смеси через зону отделения газа от жидкости при повышенном давлении. Усовершенствование процесса состоит в пропускании отделенной жидкости, содержащей альдегид, воду и растворенное соединение Co, в нижнюю

часть зоны для разделения жидкостей, поддерживании постоянного уровня воды в верхней части последней зоны (значительная часть гидрокарбонила Со удаляется из продукта), отделении альдегида от воды, содержащей гидрокарбонил Со, из этой зоны, и возвращении по крайней мере части последнего в ЗР. Предусмотрены отвод из ЗР тепла, выделяющегося при экзотермич. процессе, и поддержание высокой конц-ии Со-карбонила во всей ЗР. Приведена схема процесса.
Г. Швехгеймер

29723 П. **Получение этиленгликоля.** **Андреас** (Verfahren zur Herstellung von Äthylenglykol. Andreas Friedrich). Пат. ГДР 13468, 2.07.57

Водный р-р окиси этилена (I) омыляют при 60—150° (лучше при 80—100°) в присутствии твердых к-т, преимущественно ионообменных смол (ИС). Процесс проводят непрерывно пропусканием омыляемого р-ра при нагревании над раздробленной к-той, помещенной в одну или несколько колонн, обогреваемых паром. Смесь 1700 ч. воды, 308 вес. ч. I и 500 объемн. ч. ИС, содержащей ω-сульфогруппу (напр., ИС, применяемой для очистки воды), нагревают при размешивании до 100°. Отфильтрованную ИС промывают водой. Из фильтрата отгоняют воду и 360 вес. ч. (83%) этиленгликоля (II), т. кип. 85—94°/10 *мм*; остается 60 вес. ч. полиэтиленгликоля. В четырех ступенчато размещенных сосудах, снабженных холодильниками, мешалками, термометрами и переливными трубками, помещают по 500 объемн. ч. описанной выше ИС. В верхний сосуд ежечасно надавливают, разбрызгивая, 2000 объемн. ч. смеси, состоящей из 85 вес.% воды и 15 вес.% I. Как только ИС покроется жидкостью, начинают размешивание и нагревают до 100°. Из первого сосуда жидкость попадает в три следующих сосуда. Из последнего сосуда удаляется полностью омыленная реакционная смесь, перегонкой которой получают II. Этим способом ежечасно получают 300—350 вес. ч. чистого II. Я. Данюшевский

29724 П. **Получение алифатических кислородсодержащих соединений карбонилированием спиртов и эфиров.** **Реппе, Фридерих** (Process for the production of aliphatic oxygen compounds by carbonylation of alcohols and ethers. Reppe Walter, Friederich Herbert) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G]. Пат. США 2727902, 20.12.55

Насыщенные низшие спирты и их простые эфиры карбонилируют CO при повышенных т-ре и давлении в присутствии комплексных соединений галогенидов Со с органич. галогенидами, являющимися четвертичными аммониевыми или фосфониевыми производными. С. Тайц

29725 П. **Получение насыщенных альдегидов из нитрилов.** **Плинингер** (Verfahren zur Herstellung von gesättigten Aldehyden aus Nitrilen. Plieninger Hans) [Knoll A.-G. Chemische Fabriken]. Пат. ФРГ 963329, 9.05.57

Нитрилы гидрируют в присутствии металлов VIII группы периодической системы, к гидрируемой смеси прибавляют $(C_6H_5NHCH_2)_2$, образующиеся производные дифенилтетрагидроимидазола ф-лы $C_6H_5NCH_2CH_2N(C_6H_5)CHR$ (I) расщепляют с образованием альдегидов. I плохо растворимы в воде и поэтому удобны для получения водорастворимых альдегидов. 69 *г* C_3H_7CN встряхивают со смесью 20 *мл* лед. CH_3COOH, 220 *г* $(C_6H_5NHCH_2)_2$, 300 *мл* CH_3OH, 300 *мл* воды и 20 *г* скелетного Ni под давлением H_2 70 *ати*. По окончании поглощения H_2 отфильтровывают катализатор, из фильтрата отгоняют спирт, к смеси прибавляют воду. Выпадает I ($R = C_3H_7$), выход 60%, т. пл. 82° (из CH_3OH), при гидролизе которого получают C_3H_7CHO. Л. Антик

29726 П. **Получение альдегиддиацетатов с помощью анионообменной смолы как катализатора.** **Ямада, Тибата, Цуруи** [Табэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 3917, 9.06.55

Альдегиддиацилали (альдегиддиацетаты) (I) получают р-цией жирных или ароматич. альдегидов с $(CH_3CO)_2O$ (II) в присутствии анионообменных смол. К 17 *г* II добавляют 1 *г* смолы дауэкс-50 и при перемешивании постепенно прибавляют 10 *г* C_6H_5CHO, нагревают 1 час при 60°; после охлаждения отфильтровывают смолу, фильтрат выливают в ледяную воду, получают кристаллич. бензальдегиддиацетат, выход 95%, т. пл. 45—46°. К смеси 10 *г* фурфурола и 25 *г* II добавляют 1 *г* амберлита IR-120, нагревают при 60—90° в течение 4 час., отфильтровывают смолу, фильтрат перегоняют в вакууме, выделяют фурфуролдиацетат, выход 81,6%, т. кип. 142—144°/12 *мм*. К 5 *г* параформальдегида и 20 *г* II прибавляют 2 *г* амберлита IR-120 и нагревают до растворения альдегида; через 30 мин. охлаждают, фильтруют, экстрагируют эфиром, экстракт промывают водой. Перегонкой выделяют метилендиацетат, выход 62,9%, т. кип. 62—65°/11 *мм*. К 7,6 *г* II добавляют 0,8 смолы дауэкс-50, затем постепенно прибавляют 5,2 *г* β-метилмеркаптопропионового альдегида, нагревают 3 часа при 90°, отфильтровывают смолу, фильтрат экстрагируют эфиром, экстракт промывают водой; перегонкой выделяют диацетат β-метилмеркаптопропионового альдегида, выход 56%, т. кип. 119°/5 *мм*. В. Каратаев

29727 П. **Получение галоидуксусных кислот.** **Бибер** (Preparation of haloacetic acid. Beber Adolph J.) [Goodrich Co.]. Канадск. пат. 570353, 22.02.55

Галоидуксусные к-ты получают окислением галоидацетальдегидов гипогалоидными к-тами ф-лы HXO (X — галоид). Напр., $ClCH_2COOH$ получают окислением в водн. среде $ClCH_2CHO$ водн. р-ров HClO. С. Тайц

29728 П. **Получение β-хлорпропионовой кислоты.** **Опферман** (Process for preparing β-chloropropionic acid. Opfermann Adolf Christian Josef). Пат. США 2759018, 14.08.56

Действием галоидоводорода на 10—65%-ный (лучше 10—30%-ный) водн. р-р акриловой к-ты (I) при т-ре $< 60°$ (лучше $\sim 20°$) получают с 90—95%-ным выходом β-галоидпропионовые к-ты, р-цией которых с в-вами ф-лы HNXY, где X и Y — H, алкил, аралкил, арил или ацил, при 40—60° (иногда при т-ре кипения смеси) синтезируют соответственно незамещ. или N-замещ. β-аминопропионовые к-ты. В р-р 160 ч. I в 840 ч. воды при 18° в течение 12 час. вводят HCl-газ. Воду отгоняют в вакууме до начала кристаллизации. Получают β-хлорпропионовую к-ту, выход 90%. Если после окончания введения HCl смесь медленно прибавляют к избытку водн. NH_3, оставляют на 12 час. и упаривают в вакууме до начала кристаллизации, то получают β-аминопропионовую к-ту (свободную или в виде соли), выход 80—85%, считая на I. Смесь после пропускания HCl в р-р 144 ч. I в 600 ч. воды нейтрализуют $CaCO_3$, фильтруют, фильтрат при т-ре $\sim 20°$ медленно прибавляют к перемешиваемому р-ру 15 ч. NH_3 в воде, оставляют на 12 час. при т-ре $\sim 20°$ и затем для завершения р-ции нагревают до 60°. Упариванием выделяют в-во ф-лы $HN(CH_2CH_2COOH)_2$.
И. Шалавина

29729 П. **Получение эфиров алифатических монокарбоновых кислот из соответствующих альдегидов.** **Бергер** (Verfahren zur Herstellung von Estern aliphatischer Monocarbonsäuren aus den entsprechenden Aldehyden. Berger Erich) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 958471, 21.02.57

Указанные эфиры получают из соответствующих альдегидов [CH_3CHO (I), C_2H_5CHO, C_3H_7CHO, 2-этил-

гексаналь] по р-ции Тищенко, применяя в качестве катализатора триалкилалюминий, возможно в смеси с алкилалюминийгалогенидами или алкоголятами Al. Желательно, чтобы триалкилалюминий содержал те же алкилы, что и применяемый альдегид. Р-цию можно проводить в присутствии р-рителей (алкилбензолы, алифатич. углеводороды, сложные эфиры) при т-ре < 15° (~0°—10°). Р-р 12 ч. $(C_2H_5)_3Al$ (II) в 48 ч. $CH_3COOC_2H_5$ (III) вводят в течение 3 час. при перемешивании в реактор вместе с 1050—1090 ч. I при 5—10°. Доступ воздуха устраняют пропусканием N_2. Р-ция длится ~ 15 час. при 5—10°. Получаемый III содержит 0,05—0,1% I; ректификацией выделяют очень чистый III с выходом 99,1%, считая на вошедший в р-цию I. Если вместо 12 ч. II применяют смесь 10 ч. II и 2 ч. $Al(C_2H_5)_2Cl$, то выход III не меняется. Аналогично получают бутилбутират [катализатор — смесь $(C_4H_9)_3Al$ с $(C_4H_9O)_3Al$; р-ритель $C_6H_5C_2H_5$], выход 98%, и изобутилизобутират, выход 98—98,5°.

А. Волынский

29730 П. Получение сложных виниловых эфиров (Verfahren zur Herstellung von Vinylesteren) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Швейц. пат. 295391, 1.03.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 33, 7783 (нем.)]

Виниловые эфиры алифатич. карбоновых к-т получают парофазной р-цией к-т с C_2H_2 в присутствии носителя с активной поверхностью, пропитанного Zn-солью. Соотношение носитель : Zn должно быть в пределах от 100 : 12 до 100 : 24 (желательно 100 : 15). Из CH_3COOH и C_2H_2 в присутствии активного угля, пропитанного Zn-ацетатом, при 180° ежечасно получают 200 *г* чистого винилацетата на 1 *кг* катализатора, выход 96%. Аналогично получают винилпропионат, винилбутират, винилизогексилат и винилкротонат.

Р. Франкфурт

29731 П. Дегидрохлорирование эфиров α-хлоризомасляной кислоты. Мюллер, Прилл (Dehydrochlorination of alpha-chlorisobutyrates. Mueller Max B., Prill Erhard J.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Канадск. пат. 516234, 6.09.55

Улучшение процесса каталитич. жидкофазного дегидрохлорирования эфиров α-хлоризомасляной к-ты безводн. $ZnCl_2$ заключается в том, что к смеси, содержащей указанный эфир и $ZnCl_2$, добавляют диалкилфталат, алкильные группы которого содержат 1—8 атомов С, и ведут процесс при такой т-ре, чтобы образующийся метакрилат отгонялся из сферы р-ции, а все вышекипящие продукты возвращались обратно в виде флегмы. В частности метилметакрилат получают в присутствии 0,1—40 вес.% $ZnCl_2$ и 0,1—400 вес.% диметилфталата, считая на вес исходного метилового эфира α-хлоризомасляной к-ты.

С. Тайц

29732 П. Получение формамида и N-замещенных формамидов. Банковский, Кётниг, Клемт (Verfahren zur Herstellung von Formamid und N-substituierten Formamiden. Bankowski Otto, Köthnig Martin, Klemt Harry). Пат. ГДР 12113, 21.09.56

Жидкий NH_3 или амин в смеси с < 50, предпочтительно 30—10 мол.%, алифатич. спирта обрабатывают CO или газом содержащим CO, (CO + H_2), практически свободным от O_2 (0,01, предпочтительно 0,005 об.% O_2) в присутствии алкоголята щел. металла (предпочтительно Na) (0.3—10 *кг* Na на 1 *м*³ исходной жидкой смеси), при 50—100° (лучше 70—80°) и повышенном давлении, которое должно быть тем выше, чем ниже конц-ия CO в газе. В случае смеси CO с H_2 применяют давл. 200 *ат*. Смесь NH_3 с 35 мол.% CH_3OH смешивают с C_2H_5ONa в кол-ве, соответствующем 4,5 *кг* Na на 1 *м*³ исходной смеси, и пропускают параллельно с 95%-ной CO (остальное N_2 и 0,008% O_2) через охлаждаемый снаружи реактор при 80° и 70 *ати*, регулируя скорость жидкости так, чтобы поглощение CO смесью стехиометрически соответствовало содержанию в ней NH_3. Собирающийся в реакторе N_2 отводят вместе с небольшим кол-вом CO. Непрореагировавшую CO, выделяющуюся из реакционной смеси при спуске избыточного давления, отводят в топку, а жидкую смесь фракционируют; выход $HCONH_2$ 98,6% от прореагировавшего NH_3. Описано получение $HCON(C_2H_5)_2$ (выход 99,1%) из $(C_2H_5)_2NH$ и синтез-газа в присутствии C_3H_7OH и C_3H_7ONa.

Я. Кантор

29833 П. Способ получения метилен-*бис*-мочевины [Тойо коацу когйо кабусики кайся]. Японск. пат. 9325, 21.12.55

Метилен-*бис*-мочевину (I) получают р-цией сильнокислого 40—80%-ного р-ра мочевины (II) с CH_2O в молярном соотношении < 10 : 1. Осадок, содержащий I и небольшое кол-во II, отделяют, фильтрат, содержащий II и немного I, слегка упаривают, прибавляют недостающее кол-во II и CH_2O и подвергают дальнейшей аналогичной обработке. К р-ру 1200 *г* II в 792 *г* воды и 23,6 *г* 12 н. HCl, нагретому до 60°, прибавляют 162 *г* 37%-ного р-ра CH_2O, охлаждают до 20° и отфильтровывают осадок, содержащий 275 *г* твердых в-в, 74 *г* воды и 0,8 *г* HCl, кристаллизацией которого выделяют 177 *г* I (выход 64,2%) и 90 *г* II. Из фильтрата, содержащего 86 *г* I, 859 *г* II, 8 *г* HCl и 867 *г* воды, упариванием при 50—60°/20—30 *мм* рт. ст. отгоняют 62 *г* воды, затем в нем дополнительно растворяют 341 *г* II и 2,4 *г* 12 н. HCl, при перемешивании прибавляют 162 *г* 37%-ного CH_2O, охлаждают до 20° и отфильтровывают осадок, содержащий 387 *г* твердых в-в, 110 *г* воды и 0,9 *г* HCl, кристаллизацией которого выделяют 267 *г* I и 108 *г* II. Из маточного фильтрата, содержащего 82 *г* I, 835 *г* II, 8 *г* HCl и 826 *г* воды, отгоняют в вакууме 21 *г* воды, растворяют в остатке 365 *г* II и 2,4 *г* 12 н. HCl, затем прибавляют 162 *г* 37%-ного CH_2O и выделяют осадок, кристаллизацией которого получают 263 *г* I и 113 *г* II. Фильтрат, содержащий 80 *г* I, 832 *г* II, 8 *г* HCl и 830 *г* воды, подвергают дальнейшей переработке.

С. Петрова

29734 П. Получение моноацильных производных алкилендиаминов. Туринский (Mono-acyl derivatives of alkylene diamines and process for preparing same. Turinsky Otto) [Armour and Co.]. Пат. США 2750366, 12.06.56

Алкилендиамины, одна NH_2-группа которых ацилирована смоляными к-тами, получают с выходом ~ 100% нагреванием 1 моля смоляных к-т [абиетиновой к-ты (I), стабилизованной I или других смоляных к-т] с 3—9 молями алкилендиаминов, напр. $(CH_2NH_2)_2$ (II) или $NH_2(CH_2)_6NH_2$ (III), при 300—365° и повышенном давлении в течение нескольких минут или нескольких часов (в зависимости от т-ры р-ции). Ацилирование диаминов указанным методом высшими алифатич. или ароматич. к-тами (каприловой, каприновой, лауриновой, миристиновой, пальмитиновой, стеариновой, бензойной, салициловой, антраниловой), а также смесями жирных к-т, напр. неочищ. или очищ. талловым маслом, к-тами из льняного, хлопкового масла или животного жира, приводит к получению соответствующих производных с высокими выходами. 30 *г* очищ. I (т. пл. 154—161°) и 85 *мл* 70%-ного р-ра II нагревают при перемешивании до образования р-ра. Перемешивание прекращают и нагревают до появления паров, после чего сосуд закрывают, в течение 1 часа т-ру поднимают до 320° и выдерживают 2 часа при этой т-ре. После охлаждения II декантируют, остаток трижды промывают кипящей водой и сушат при 95°. Получают 34,2 *г* 91,5%-ного N-(аминоэтил)-амида I, т. пл. ~ 40°. Аналогично нагреванием при 340—360° в течение 30 мин. 20 *г* очищ. лауриновой к-ты с 85 *мл*

70%-ного II получают 17,4 *г* монолауроильного производного II и 1,5 *г* дилауроильного производного II. Нагреванием 7,1 *г* стеариновой к-ты и 11,6 *г* III при 355° получают моностеароильное производное III; выход 90%. Алкилендиамины, моноацилированные смоляными к-тами, являются инсектицидами, гербицидами, лекарственными в-вами, детергентами, пластификаторами, используются при флотации минералов, для покрытий и пропитки бумаги. И. Шалавина

29735 П. Получение N,N′-диацилгексаметилендиаминов и промежуточных веществ. Манн (Preparation of N,N′-diacylhexamethylenediamines and an intermediate. Munn George E.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2745842, 15.05.56

Реакцией тиофена с метилоламидами синтезируют α,α′-диациламидометилтиофены и действием активного Ni, адсорбировавшего H_2, в инертном органич. р-рителе (низшие спирты, $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$, 1,4-диоксан, диоксолан) при 25—200° превращают в N,N′-диацилгексаметилендиамины. Последние используют для получения $H_2N(CH_2)_6NH_2$ и его солей, пригодных для произ-ва полиамидных смол. Р-р 2 молей N-метилолбензамида в CH_3COOH при 0° прибавляют к р-ру 1 моля тиофена в CH_3COOH, содержащей каталитич. кол-во H_2SO_4. Р-ритель удаляют, остаток кристаллизуют из CH_3OH. Получают α,α′-дибензоиламинометилтиофен, 10 *г* которого в 400 *мл* CH_3OH кипятят 4 часа с 46 *г* скелетного Ni. Смесь охлаждают, Ni отфильтровывают, CH_3OH отгоняют, получают 6 *г* $(C_6H_5CONH)_2$-$(CH_2)_6$. Аналогично α,α′-диацетиламинометилтиофен превращают в $(CH_3CONH)_2(CH_2)_6$. Смесь 20 *г* последнего, 1 *г* $(NH_4)_3PO_4$ и 100 *г* водн. р-ра NH_3 нагревают 3 часа во встряхиваемой трубке. Массу промывают диоксаном, р-ритель отгоняют. Перегонкой остатка получают 8 *г* продукта, т. кип. 130—160°/93 *мм*, р-р которого в CH_3OH смешивают с р-ром C_6H_5COOH в CH_3OH и выливают в $(C_2H_5)_2O$. Осадок отделяют, получают 14,9 *г* гексаметилендиаммонийбензоата, т. пл. 199—201°; выход 41,4%. И. Шалавина

29736 П. Регенерация дициандиалкиламинов. Медкаф, Сиско (Recovery of dicyanodialkyl amines. Medcalf Eugene C., Sisco William E.) [American Cyanamid Co.]. Канадск. пат. 511737, 12.04.55

Для отделения водонерастворимых в-в (в частности ненасыщ.) от их р-ров в ди-(цианоалкил)-аминах, в которых алкильный радикал имеет > 2 атомов С [в частности ди-(α-цианоалкил)- и ди-(β-цианоалкил)-амины], указанные р-ры смешивают в противоточной системе с водой, взятой в кол-ве, достаточном для растворения всего амина, при 70—100° и непрерывном отделении нерастворимых в воде ненасыщ. соединений. Слой вода-амин охлаждают до расслоения и отделяют дициандиалкиламин. Приведена технологич. схема. С. Тайц

29737 П. Получение гуанидина из цианатов щелочных металлов и сульфаматов. Гамильтон (Preparation of guanidines from cyanates of alkali metals and sulfamates. Hamilton Richard W.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2759974, 21.08.56

Цианат щел. металла нагревают при 185—350° (лучше 200—250°), с NH_4-сульфаматом, диаммонийиминодисульфатом или триаммонийнитрилотрисульфатом, получают сульфат гуанидина. При 250° также образуется меламин. Смесь 82 ч. KOCN и 228 ч. NH_4-сульфамата нагревают 2 часа в открытом сосуде при 210°. По охлаждении реакционную массу выщелачивают 500 *мл* холодной воды и дробной кристаллизацией выделяют 71,5 *г* сульфата гуанидина.

Я. Данюшевский

29738 П. Производство гуанидинсульфамата. Милс, Робинсон, Миллер (Process for the production of guanidine sulphamate. Mills James R., Robinson Joseph N., Miller Frederick J. L.) [The Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada]. Канадск. пат. 523926, 17.04.56

Гуанидинсульфамат (I) получают при 200—330° р-цией 1 моля мочевины, биурета или циануровой к-ты с ⩾ 2 молями $H_2NSO_3NH_4$ или H_2NSO_3H (в последнем случае необходимо добавление NH_3 под давл. > 14 *ат*) в реакторе с внутренней поверхностью из Ta; массу охлаждают, удаляют избыток NH_3, фильтруют при т-ре выше т-ры плавления I, оставшийся осадок промывают водн. р-ром NH_3, из р-ра отгоняют NH_3 и воду, остаток фильтруют при т-ре выше т-ры плавления I, оба фильтрата объединяют и выделяют I. Приведена схема процесса. И. Шалавина

29739 П. Нитрилы высших кислот, полученных окислением микрокристаллического парафина. Нелсон, Титер (High molecular weight nitriles derived from microcrystalline wax oxidate acids. Nelson John Walter, Teter John W.) [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2755301, 17.07.56

Смесь очищ. к-т с ⩾ 18 атомами С, полученную окислением микрокристаллич. парафина с 34—55 атомами С, непрерывно обрабатывают в жидкой фазе избытком NH_3-газа в присутствии значительного избытка воды против стехиометрически необходимой для гидролиза присутствующих сложных эфиров (1—10 молей воды на 1 моль к-ты). Во время насыщения NH_3 смесь нагревают при перемешивании до 90—95°, сохраняют эту т-ру в течение 45—60 мин., после чего ее повышают до 290—310° и отгоняют воду. Вместе с NH_3 рекомендуется вводить в смесь водяной пар (уменьшение обугливания); рекомендуется также приостановить приток NH_3 во время повышения т-ры со 150 до 250° (период образования амидов). Нитрилы получаются в виде рыжевато-коричневой воскообразной массы с числом омыления 20—100; после фракционирования они бесцветны или окрашены в желтый цвет. Большая часть их является мононитрилами, содержащими 18 атомов С. Они находят применение в качестве полупродуктов. Восстановленные до аминов они могут использоваться в качестве поверхностноактивных в-в или агентов флотации. Я. Кантор

29740 П. Получение динитрила адипиновой кислоты. Венц (Sposób otrzymywania dwunitrylu kwasu adypinowego. Węc Zdzisław) [Instytut Włókien Sztucznych i Syntetycznych]. Польск. пат. 38408, 30.01.56

Диамид адипиновой к-ты нагревают в атмосфере NH_3 в присутствии HPO_3 или ее солей; особенно NH_4PO_3 (I). Применение их сокращает время р-ции и повышает выход. I получают постепенным прибавлением к охлаждаемому льду при непрерывном помешивании P_2O_5 при т-ре ⩽ 5°. Полученную HPO_3 нейтрализуют водн. р-ром NH_3 при энергичном охлаждении, р-р концентрируют в вакууме. Из 12,6 *кг* $NH_4OCO(CH_2)_4COONH_4$ и 0,1 *кг* I получают 5,48 *кг* адиподинитрила (выход 72%) и 0,37 *кг* смолы. Общая продолжительность синтеза ~ 18 час., время превращения диамида ~ 4 часа. З. Рачинский

29741 П. Получение динитрила адипиновой кислоты. Веннер, Адам, Тришман (Verfahren zur Herstellung von Adipinsäuredinitril. Wenner Gotthilf, Adam Karl, Trieschmann Hans-Georg) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 951808, 8.11.56

Адиподинитрил (I) получают р-цией 1,4-дихлорбутана (II) с цианидами щел. металлов (III). Водн. р-ры III при 80—110° (85—90°) постепенно вводят в II, разб. инертным р-рителем. Можно применять технич. 35—40%-ные водн. р-ры NaCN. III расходуется практически полностью, поэтому отработанные водн. р-ры

могут отводиться без дальнейшей обработки. В смесь 584 ч. II и 2000 ч. $CH_3OCH_2CH_2OH$ (IV), нагретую до ~ 85°, 3—4 часа приливают 1050 ч. 37,4%-ного водн. р-ра NaCN при т-ре ~ 85—90° и нагревают еще 2 часа при 98°. В течение р-ции выделяются лишь следы HCN. Примерно 66% ожидаемого кол-ва NaCl выпадает сразу, его по охлаждении отсасывают и промывают небольшим кол-вом **IV**. NaCl содержит 2,2% NaCN. Остающееся кол-во NaCl выпадает после отгонки воды и части IV и содержит лишь ~ 0,1% NaCN. Фильтрат фракционируют, после удаления IV вместе с 30 ч. непрореагировавшего II отгоняется 90 ч. γ-хлорвалеронитрила (V), т. кип. 58—64°/1 *мм*, 18 ч. промежуточной фракции, содержащей кислородные соединения, т. кип. 88°/1 *мм*, и 354 ч. **I**, включающего лишь следы 2-цианциклопентанонимина. Выход I 91,5%, считая на вошедший в р-цию NaCN, или 94%, считая на II. Действием NaCN V может быть превращен в I, поэтому V используют при новой загрузке II. NaCN, содержащийся в выделившемся NaCl, регенерируют выделением HCN и пропусканием его в р-р NaOH.

Л. Антик

29742 П. **Получение *бис*-цианугольного эфира бутандиола-1,4. Тришман, Рёйтер** (Verfahren zur Herstellung von Butandiol-(1,4)-bis-cyankohlensäureester. Trieschmann Hans-Georg, Reuter Lothar) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 957939, 14.02.57

К р-ру 430 ч. *бис*-хлоругольного эфира бутандиола-1,4 в 700 ч. тетрагидрофурана при перемешивании добавляют 700 ч. воды. К охлажд. эмульсии быстро прибавляют 196 ч. NaCN в виде 28—30%-ного р-ра при т-ре ≤25°, перемешивание вскоре прекращают. Верхний слой промывают водой и сушат. Получают 363 ч. (92,6%) *бис*-цианугольного эфира бутандиола-1,4, являющегося полупродуктом, напр., для синтеза адиподинитрила.

К. Склобовский

29743 П. **Получение α-ацетилпропионитрила. Окэда, Таникути, Кадзи, Сакимото, Кикути** [Нихон сода кабусики кайся]. Японск. пат. 6873, 27.09.55

$CH_3COCH(CN)CH_3$ (I) получают р-цией $CH_3C(CN)(OH)CH(Cl)CH_3$ (II) с цианистыми металлами. К 133 ч. II в 400 ч. спирта приливают р-р 108 ч. NaCN в 300 ч. воды, размешивают 3 часа при 20° и кипятят 30 мин. при 80—85°, отгоняют спирт, по охлаждении подкисляют H_2SO_4, извлекают эфиром и перегонкой выделяют 34 ч. I, выход 35%, т. кип. 78—80°/20 *мм*. К р-ру 108 ч. NaCN в 432 ч. воды при охлаждении льдом приливают по каплям 133 ч. **II**, размешивают 1 час при 10—20° и нагревают 10 мин. при 90—100°, охлаждают, разбавляют 100 ч. воды, подкисляют H_2SO_4, извлекают эфиром и перегонкой выделяют 30 ч. **I**.

С. Петрова

29744 П. **Получение 1-ацетокси-1,1-дицианоэтана. Ардис** (Method for the preparation of 1-acetoxy-1,1-dicyano ethane. Ardis Alan Edric) [The B. F. Goodrich Co.]. Канадск. пат. 510355, 22.02.55

Кетен (1,2—2 моля) и HCN (1 моль) контактируют в паровой фазе над поверхностью неактивированного древесного угля при 200—550° (лучше 350—400°). Пары, выходящие из реакционной зоны, конденсируют и фракционированием конденсата выделяют 1-ацетокси-1,1-дицианоэтан.

С. Тайц

29745 П. **Получение амида β,β′,β″-нитрилотрипропионовой кислоты. Сабласки** (Verfahren zur Herstellung von β,β′,β″-Nitrilotripropionamid. Subluskey Lee Anthony) [Hercules Powder Co.]. Пат. ФРГ 956227, 17.01.57

Амид акриловой к-ты (I) вводят в р-цию с водн. р-ром NH_3 (избыток 0,15—18 молей) при 0°—100° (лучше при 20—50°) и обычном или повышенном давлении. Смесь 535 ч. 45%-ного водн. р-ра I и 500 *г* 28%-ного водн. NH_3 оставляют на 12 час. при т-ре ~ 20°. Р-р упаривают до $^1/_5$ первоначального объема, отфильтровывают 230 *г* неочищ. амида β,β′,β″-нитрилотрипропионовой к-ты (II), т. пл. 176—181°. Выход II 89%. После кристаллизации из водн. CH_3OH, т. пл. 185—186°. II является важным промежуточным продуктом при получении аппретур для несминаемых тканей.

А. Волынский

29746 П. **Процесс фосгенирования. Фарсон, Лонг** (Phosgenation process. Farson Frank S., Long John R.) [Wingfoot Corp.]. Канадск. пат. 513440, 31.05.55

Первичные полиамиды общей ф-лы $R_n(NH_2)_n(CR'_2)_{n-1}$ где R — арилен, R′ — H, алкил или арил, *n* — целое число > 1, причем каждый R замещен NH_2-группой и связан с группой CR'_2 (в частности указаны: бензидин, 1,5-нафтилендиамин, 2,4-диаминотолуол, 4,4′-диаминодифенилметан, или их смеси), фосгенируют добавлением р-ра амина в инертном р-рителе к р-ру $COCl_2$ (I) при т-ре < 50°. Кол-во I в р-ре должно составлять 0,4—0,9 моля (лучше 0,55) на 1 *экв* амина. После смешения реагентов добавляют избыток I и нагревают смесь до завершения р-ции. Получают полиизоцианаты.

С. Тайц

29747 П. **Усовершенствование способа получения изоцианатов. Вевер, Буало, Буйе, Брюла, Ваганe** (Perfectionnements à la fabrication des isocyanates. Wevert, Boileau, Bouillet, Brulat, Vaganay) [Etat Français représenté par M. le Ministre de la Défense Nationale et des Forces Armées (Direction des Poudres)]. Франц. пат. 1126440, 22.11.56

Изоцианаты (I) получают р-цией $COCl_2$ (II) с первичными аминами (III); усовершенствование заключается в том, что р-цию II с III осуществляют непрерывно и под давлением, а смешение их производят инжектированием или с помощью электромагнитных или ультразвуковых колебаний. Избыток II в чистом виде или в виде р-ра, в частности в диэтилфталате или трикрезилфосфате (IV), и III, имеющий одну или несколько NH_2-групп, которые могут быть связаны в виде легко разлагающихся солей, в виде р-ра в указанных р-рителях или суспензии, непрерывно подают из питательных баков через ротаметры и дозирующие насосы в работающую под давлением и снабженную указанными перемешивающими приспособлениями смесительную камеру, откуда реакционная смесь непрерывно поступает в реактор (одна или несколько труб с наружной рубашкой или погруженный в баню змеевик), который может также быть снабжен перемешивающими приспособлениями, и в котором в зависимости от применяемого III поддерживают т-ру 80—200° и давл. 3—20 *ат* (давление паров в сообщающейся с реактором камере выделения газообразных продуктов 15—20 *ат*). Р-ция протекает за несколько минут. Выделенные газы, содержащие избыточный II и HCl, пропускают через холодильник, откуда сконденсировавшийся II поступает в сборник, связанный со смесительной камерой, а остальные газы улетучиваются через клапан и направляются на абсорбцию под атмосферным давлением. Освобожденная от газов реакционная смесь, содержащая I, после снятия избыточного давления поступает в колонку (винтовую или с насадкой), нагретую до т-ры разложения промежуточных комплексов и дегазации продукта р-ции. Выход I 95% от израсходованного III. Горячий р-р 1 ч. толуилендиамина в 4 ч. IV и р-р 2,4 ч. II в 2 ч. IV вводят в смесительную камеру, работающую, как и вся установка, под давл. 20 *ат*. В результате р-ции т-ра смеси в смесительной камере достигает 70°. После пропускания смеси через реактор с т-рой 120°, спуска давления и дегазации смеси в виде стекающей пленки в винтовой колонке при 130—170° (наружный

обогрев) и вакууме 150 *мм* получают толуилендиизоцианат, т. кип. 125°/15 *мм*, выход 95%. Аналогично из II и анилина, взятых в виде р-ров в диэтилфталате, получают фенилизоцианат, т. кип. 90°/25 *мм*, выход 97%. Приведена технологич. схема. Я. Кантор

29748 П. Получение сероуглерода. Нисимори [Сикоку касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 5320, 30.07.55

Приведены описание и схема аппаратуры и технологич. процесса получения CS_2 из H_2S, O_2 (воздуха) и угля. С. Петрова

29749 П. Получение тиурамсульфидов. Риттер (Manufacture of thiuram monosulfides. Ritter Edmond J.) [Sharples Chemicals, Inc.]. Канадск. пат. 511881, 12.04.55

Диалкил- (в частности диэтил-) или циклополиметилентиокарбамилхлориды смешивают в жидкой фазе с водорастворимыми (в частности натриевыми) солями диалкил- (диэтил-) или циклополиметилендитиокарбаминовых к-т, при т-ре ниже т-ры разложения реагирующих в-в. Образуются тетраалкилтиурамсульфиды. С. Тайц

29750 П. Получение соли тиогликолевой кислоты с высоким выходом. Барц, Хан (Sposób otrzymywania soli kwasu tioglikolowego z dużą wydajnością. Bartz Jan, Hahn Witold). Польск. пат. 38417, 20.01.56

$ClCH_2COOH$ конденсируют с тиомочевиной в нейтр. среде, кристаллич. продукт гидролизуют в атмосфере NH_3 при помощи NaOH в кол-ве $\leqslant$ 0,1 от стехиометрич. кол-ва. Примеси извлекают органич. р-рителем. К р-ру 94,5 *г* технич. $ClCH_2COOH$ в 190 *мл* воды постепенно добавляют 54 *г* безводн. Na_2CO_3 (до нейтр. р-ции). Смесь нагревают до 50° и прибавляют к ней р-р 76 *г* технич. тиомочевины в 350 *мл* воды, а затем Na_2CO_3 до pH 7. Смесь выдерживают 30 мин. при 70°, выделяется 2-имино-4-тиазолидон. Осадок отфильтровывают, промывают и добавляют к нему 200 *мл* 10%-ного NH_3 и 10 *г* NaOH. Перемешиваемую смесь нагревают до 70—80°, одновременно пропуская в колбу NH_3. После гидролиза р-р экстрагируют эфиром (3 раза по 50 *мл*) для удаления дициандиамида. Водн. р-р чистой NH_4-соли содержит 85 *г* тиогликолевой к-ты (выход 90%). З. Рачинский

29751 П. Получение 3-оксипропан-1-сульфокислоты. Манекке, Хеттерих (Verfahren zur Herstellung von 3-Oxyрropan-1-sulfonsäure. Manecke Georg, Hetterich Christa) [Max-Planck-Ges. zur Förderung der Wissenschaften e. V.]. Пат. ФРГ 960540, 21.03.57

Ангидрид β-сульфопропионовой к-ты (I) восстанавливают $LiAlH_4$ и с помощью ионообменной смолы получают свободную 3-оксипропансульфокислоту, которая при перегонке в вакууме отщепляет воду и превращается в пропансультон ф-лы $\overline{OCH_2CH_2CH_2SO_2}$. К суспензии 20 *г* $LiAlH_4$ в 500 *мл* эфира прибавляют при перемешивании в течение 20 мин. р-р 64 *г* I в 230 *мл* эфира, слегка нагревают 30 мин., перемешивают 1 час, при охлаждении льдом разлагают избыток $LiAlH_4$ постепенным прибавлением 100 *мл* воды, вливают в 400 *мл* ледяной воды и осадок растворяют в 400 *мл* 10%-ной HCl. Эфирный слой отделяют, из кислотного слоя удаляют Al^{3+} и Li^{+} катионообменной смолой. После упаривания в вакууме получают 3-оксипропан-1-сульфокислоту в виде коричневатой вязкой жидкости. Выход 60% (рассчитан по кол-ву получаемого пропансультона). В. Оноприенко

29752 П. Получение ди-(галоидалкил)-аминоалкилсульфокислот. Идзуми, Саруватари, Иноуэ [Ёситоми сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 74, 10.01.56 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 8, 5815 (англ.)]

20 *г* $(HOCH_2CH_2)_2NCH_2CH_2SO_3H$ и 100 *мл* $SOCl_2$ нагревают 30 мин. при 90—100°, $SOCl_2$ удаляют в вакууме и остаток перекристаллизовывают из спирта. Получают 20 *г* $(ClCH_2CH_2)_2NCH_2CH_2SO_3H$, т. пл. 177—179°. Я. Данюшевский

29753 П. Получение эфиров ацилированных аминокислот. Циммерман, Олехнович (Verfahren zur Herstellung von Estern acylierter Aminosäuren. Zimmermann Günther, Olechnowitz Adolf-Friedrich). Пат. ГДР 12677, 11.02.57

Этерификацию ацилированных аминокислот общей ф-лы $RCH(NHCOR')(CH_2)_nCOOH$ (R — алкил, галоидалкил, которые могут содержать заместители с длиной цепи до 20 атомов С, арил, замещ. арил или аралкил, $n = 0—9$, R' может иметь те же значения что и R или являться гетероциклич. ароматич. остатком, группа NHCOR' может находиться при любом атоме С, входящем в состав главной углеродной цепи) производят р-цией с одноатомными или многоатомными спиртами в присутствии катионообменных смол, содержащих группы SO_3H. Р-цию проводят при т-ре кипения смеси, катализатор можно использовать повторно. 1 моль ацетилглицина, 50 *г* смолы, полученной конденсацией фенолсульфокислоты с формальдегидом, и 2 моля C_2H_5OH кипятят 6 час. при перемешивании, смолу отфильтровывают и промывают спиртом. Избыток спирта отгоняют, продукт фракционируют в вакууме. Б. Фабричный

29754 П. Получение *dl*-метионина. Ямада, Тибата, Цураи [Танабэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 5080, 14.08.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 9, 6503d (англ.)]

C_2H_5ONa (из 1,2 *г* Na и 35 *мл* C_2H_5OH) обрабатывают при охлаждении 9,4 *г* $CH_3COCH(NHCOCH_3)$-$COOC_2H_5$ и 6,5 *г* $CH_3SCH_2CH_2Cl$ в небольшом кол-ве C_2H_5OH. Смесь кипятят 4 часа, охлаждают, удаляют NaCl и фильтрат нагревают еще 4 часа с CH_3ONa (из 1,2 *г* Na и 25 *мл* CH_3OH). Продукт подкисляют CH_3COOH, концентрируют в вакууме, нагревают 9 час. с 15 *мл* 10%-ной HCl, снова выпаривают, экстрагируют абс. спиртом и нейтрализуют пиридином. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из 50%-ного CH_3OH. Получают 1,88 *г* *dl*-метионина. Я. Данюшевский

29755 П. Превращение метилтрихлорсилана в диметилдихлорсилан. Бримм (Method of converting methyl trichlorosilane to dimethyl dichlorosilane. Brimm Eugene O.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США, 2759009, 14.08.56

CH_3SiCl_3 (I) превращает в $(CH_3)_2SiCl_2$ (II) р-цией I с твердым метилполисилоксаном ф-лы $(CH_3SiO_{3/2})_x$ (III) при 450—700° в отсутствие O_2. III получают выливанием I на лед при перемешивании смеси, нагреванием до полного гидролиза I и удалением HCl; III отфильтровывают, моют и сушат. В трубку из SiO_2 с внутренним диам. 25 *мм* загружают III (глубина слоя III 125 *мм*), удаляют O_2, нагревают трубку до т-ры > 450° и пропускают через нее I или смесь I с инертным газом со скоростью 28,3 *л/час*. Отходящие газы пропускают через ловушку, охлаждаемую твердой CO_2. Собирают II и непрореагировавший I. При т-ре р-ции 600° выход II 29%, при 500—6%. И. Шалавина

29756 П. Диспропорционирование алкоксидисилилалканов. Бейли (Disproportionation of alkoxydisilyl hydrocarbons, Bailey Donald Leroy) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2745860, 15.05.56

Обработкой алкоксидисилилалканов, содержащих $\geqslant$1 атома С и 1 алкоксила, связанных с Si, ф-лы $(R'O)_n R''_m H_{3-m-n} SiRSi (OR')_p R''_r H_{3-p-r}$ (R —2-валентный углеводородный радикал; R' и R'' — алкилы; $n = 1$ или

2; $m=0$ или 1; p и $r=0-2$, $p+r<3$) алкоголятом щел. металла при т-ре от $\sim 50°$ до т-ры кипения смеси получают дисилилалканы ф-лы $H_3SiRSiH_3$. 156 *г* неочищ. $(C_2H_5O)_2HSiC_2H_4SiH(OC_2H_5)_2$, содержащего три-, пента- и гексаэтоксидисилилэтаны, и 1 *г* C_2H_5ONa кипятят 6 час. с отбором через фракционную колонну продуктов р-ции. Получают 8,2 *г* $H_3SiC_2H_4SiH_3$, т. кип. 45—48°, *d* 0,69, а также $(C_2H_5O)_3SiC_2H_4Si(OC_2H_5)_3$. И. Шалавина

29757 П. **Получение ди-β-хлорэтилового эфира β-хлорэтилфосфорной кислоты. Л е й п о л ь д, Д е н к, Ц о р н** (Verfahren zur Herstellung von β-Chloräthyl-phosphonsäure-bis-(β-chloräthyl)-ester. L e u p o l d Ernst-Otto, D e n k W a l t e r, Z o r n H e r m a n n) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucinus & Brüning]. Пат. ФРГ 964046, 16.05.57

$(ClCH_2CH_2O)_3P$ (I) нагреванием до т-ры > 180° изомеризуют в $ClCH_2CH_2PO(OCH_2CH_2Cl)_2$, подавляя побочную р-цию, ведущую к образованию $ClCH_2CH_2Cl$ и неперегоняемых продуктов, применением инертных, желательно полярных р-рителей, так как р-ция весьма экзотермична. Особенно рекомендуются *o*-$C_6H_4Cl_2$ и тетралин, применимы также $CH_3C_6H_4Br$ (в виде индивидуальных в-в или смесей), $C_6H_4Br_2$, $C_6H_2(CH_3)_4$, $(CH_3O)_3PO$ и $(CH_3C_6H_4O)_3PO$. Целесообразно по возможности быстро нагревать реакционную смесь до оптимальной т-ры; возможно применение неочищ. I, синтезированного этоксилированием PCl_3. 100 ч. I в 100 ч. *o*-$C_6H_4Cl_2$ быстро нагревают до $\sim 180°$ и уменьшают подвод тепла. Сильное кипение заканчивается через 2 часа, смесь выдерживают при этой т-ре еще 0,5—1 час и перегонкой в вакууме выделяют $\sim$ 90 ч. $ClCH_2CH_2PO(OCH_2CH_2Cl)_2$. В. Оноприенко

29758 П. **Получение циклогексена. Б и н а п ф л ь** (Verfahren zur Herstellung von Cyclohexen. B i n a p f l J o s e f) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 958836, 28.02.57

1-Δ'-циклогексенилциклогексанон-2 (побочный продукт при произ-ве циклогексанола) нагревают при 100—200° (140—170°) в присутствии дегидратирующих в-в [алюмогидросиликата (I), $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, BF_3 и H_3PO_4]. Перемешиваемую смесь 178 *г* 1-Δ'-циклогексенилциклогексанона-2 и 40 *г* I нагревают при 150—160°. Через 1,5 часа начинают отгонять бесцветную жидкость, отгонку продолжают 2,5—3 часа. По отделении 15 *г* воды фракционированием дистиллята получают 124 *г* циклогексена (II), т. кип. 82—84°. При употреблении вместо I 40 *г* $ZnCl_2$, 48 *г* $FeCl_3$ или 30 *г* безводн. H_3PO_4 в тех же условиях соответственно получают следующие кол-ва II: 120; 105—106 и 108 *г*. Применяя вместо I 30 *г* BF_3, получают 22—23 *г* мономерного II и 98 *г* полимерного II (масло, перегоняющееся с разложением в высоком вакууме). Я. Данюшевский

29759 П. **Многоатомные циклические спирты. Ф р а н к** (Polyhydric cyclic alcohols. F r a n k C h a r l e s E.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канадск. пат. 511801, 12.04.55

Оксиметилциклогексанолы, содержащие в качестве заместителей алкильные, циклоалкильные и алкоксильные радикалы, каждый из которых присоединен к различному атому С, получают гидрированием соответствующих оксиметилфенолов при 50—300°, давл. $H_2 > 7$ *ат*, в присутствии Ru-катализатора. 2,6-ди-(оксиметил)-4-метилциклогексанол получают гидрированием 2,6-ди-(оксиметил)-4-метилфенола в спирте при 100—150° и давл. H_2 70—175 *ат*. С. Тайц

29760 П. **Расщепление ненасыщенных кетонов. В о л ь ф** (Verfahren zur Spaltung von ungesättigten Ketonen. W o l f W i l h e l m) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 946443, 2.08.56

Доп. к пат. ФРГ 875512 (РЖХим, 1956, 30286). Расщепление ненасыщ. кетонов, содержащих C=C-связь в соседнем положении с группой —CO— (за исключением *o*-циклогексилиденциклогексанона), на два кетона или кетон и альдегид при нагревании с водой, предпочтительно под давлением, производят в присутствии оснований (гидроокиси щел. и щел.-зем. металлов, карбонаты щел. металлов), а не к-т, как предложено в пат. 875512. 500 *г* 1-циклогексенилциклогексанона-2 (I), 1000 *мл* воды и 2 *г* NaOH нагревают в автоклаве до 274°. I расщепляется до циклогексанона (II) через 4 мин. на 42% и через 15 мин. на 52%. При замене 2 *г* NaOH на 5 *г* C_6H_5COOH (III) и при нагревании до 290° I расщепляется через 30 мин. на 13,1%. 500 *г* технич. 75%-ного I нагревают при размешивании в автоклаве до 290° с 750 *мл* воды и 2 *г* Na_2CO_3. Через 15 мин. выход II 35%. В отсутствие катализатора за 3 часа расщепляется 10,3% I; при замене 2 *г* Na_2CO_3 на 2 *г* III расщепляется 23% I. Аналогично из 500 *г* остатка от перегонки ацетофенона, состоящего на 70% из 1-кето-1,3-дифенил-2-бутилена (IV), при нагревании в автоклаве с 750 *г* воды и 0,5 *г* $Ca(OH)_2$ до 270° через 10 мин. расщепляется до ацетофенона 73% IV, при замене же $Ca(OH)_2$ на 0,5 *г* III при тех же условиях расщепляется 45% IV. Л. Антик

29761 П. **Получение циклогексилиденциануксусной и дициклогексенилциануксусной кислот. Н а к а м у р а** [Дай ниппон сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 2176, 23.04.54

Амиды указанных к-т получают конденсацией циклогексанона (I) и $NCCH_2CONH_2$ (II) без применения конденсирующих агентов. Благодаря проведению р-ции в присутствии р-рителей, дающих азеотропы с водой (напр., C_6H_6), образующуюся воду удаляют из сферы р-ции, получают высокие выхода $\overline{CH_2(CH_2)_4C}$=C(CN)CONH$_2$ (III) и $(\overline{CH_2(CH_2)_4CH})_2C(CN)CONH_2$ (IV). В колбе с обратным холодильником и водоотделителем нагревают при 100—140° 120 *г* I, 84 *г* II и 200 *мл* C_6H_6. После отделения 18—20 *мл* воды смесь охлаждают, кристаллич. осадок промывают C_6H_6. Получают 152 *г* III, т. пл. 110—112° (из CH_3OH). Аналогично, применяя 2,4 моля I на 1 моль II, получают IV, который очищают от примеси III промыванием метанолом и CH_3COOH; т. пл. 245—247°. В. Каратаев

29762 П. **Удаление сернистых соединений из бензола. Л а з н е в с к и й, Я н к о в с к и й** (Sposób usuwania związków siarkowych z benzolu. Ł a ź n i e w s k i M i k o ł a j, J a n k o w s k i T a d e u s z). Польск. пат. 37671, 30.07.55

Технический бензол (I) обрабатывают при перемешивании (2—10 мин.) конц. H_2SO_4 (5—10% от веса I) в присутствии 0,5—5% эмульгатора (растительный или животный жир), отстоявшийся I повторно обрабатывают конц. H_2SO_4, следы CS_2 и воды удаляют азеотропной перегонкой с CH_3OH или C_2H_5OH.
С. Войткевич

29763 П. **Получение производных бензола. Н а г а с а в а, Й о с и д а** [Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2428, 4.05.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 21, 14803c (англ.)]

180 *мл* C_6H_6 4,6 *г* $(C_6H_5)_3P \cdot [Ni(CO)_2]_3$ и 4,5 *г* CaC_2 загружают в автоклав, вводят N_2 до давл. 5 *ат* и C_2H_2 до давл. 15 *ат*, нагревают до 120°, охлаждают до 20°, вводят смесь 10 *г* CH_2=CHC≡CH с 10 *г* C_6H_6, нагревают 1 час при 65° и одновременно вводят C_2H_2 до давл. 20 *ат*. Продукт перегоняют. Получают 6,9 *г* стирола, т. кип. 64—67°/48 *мм*, и 1,6 *г* дивинилбензола, т. кип. 74—77°/8 *мм*. Я. Данюшевский

29764 П. **Деполимеризация 4-метил-2,4-дифенилпентена-2** (Procédé de dépolymérisation du méthyl-4-diphényl-2,4-pentène-2) [Soc. des Usines Chimiques Rhone-Poulenc]. Франц. пат. 1102159, 18.10.55 [Chimie et industrie, 1956, 76, № 3, 504 (франц.)]

Деполимеризацию производят нагреванием в присутствии фенола с высокой т-рой кипения и возможно катализатора, напр. бисульфата щел. металла или $CuSO_4$. Получают α-метилстирол. Ю. Васильев

29765 П. Получение 4,4'-дивинилдифенила. Трейбс, Грисбах, Лос (Verfahren zur Herstellung von 4,4'-Divinyldiphenyl. Treibs Wilhelm, Griessbach Robert, Lohs Karlheinz) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 13540, 22.07.57

4,4'-дивинилдифенил (I) получают термич. расщеплением в вакууме 4,4'-ди-(α-ацетоксиэтил)-дифенила (II) при 75—110° и остаточном давл. 5 *мм* рт. ст. II, получаемый из 4,4'-ди-(α-оксиэтил)-дифенила и CH_3-COCl в среде пиридина при 0°, длительное время нагревают в аппарате для вакуумной перегонки при 75° и давл. 5 *мм* рт. ст., а затем при 110°. Неочищ. I, загрязненный CH_3COOH, собирают в приемник, охлаждаемый льдом, промывают водой, водн. р-ром $NaHCO_3$ и сублимируют в высоком вакууме. Получают чистый I с т. пл. 152—153°. При термич. расщеплении, во избежание полимеризации I, нагревание исходного в-ва ведут равномерно. При удалении CH_3COOH к неочищ. продукту прибавляют ингибитор полимеризации, напр., 1,5-ди-*трет*-бутилгидрохинон. I служит для получения сополимеров. Я. Данюшевский

29766 П. Получение гексахлорбензола. Бекке, Шпербер (Verfahren zur Herstellung von Hexachlorbenzol. Becke Friedrich, Sperber Heinrich) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 959549, 7.03.57

Гексахлорбензол (I) получают из гексахлорциклогексана (II) или его высокохлорированных гомологов; процесс ведут в среде р-рителя (CCl_4, $CHCl_3$) в присутствии SO_3 в виде олеума (III). Процесс можно вести в присутствии катализаторов (галогениды Al, Fe, P или S). 100 ч. α-II кипятят 90 час. с 400 ч. 26%-ного III. Выпавший I отфильтровывают и промывают водой; получают 30 ч. I, т. пл. 220—224°. 100 ч. смеси изомерных II (после извлечения γ-II) нагревают 8 час. с 200 ч. 25%-ного III и 200 ч. CCl_4 при 200°. После обработки получают 40 ч. I, т. пл. 220—224° К. Склобовский

29767 П. Разделение смесей 3,4- и 3,5-дихлортолуолов. Энгельберц, Фриш (Verfahren zur Trennung von Gemischen aus 3,5- und 3,4-Dichlortoluol. Engelbertz Paul, Frisch Peter) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 964235, 23.05.57

Смеси 3,4-дихлортолуола (I) и 3,5-дихлортолуола (II) разделяют селективным сульфированием 90—100%-ной (лучше 96—98%-ной) H_2SO_4, при 55—100° (лучше при 80—85°) с последующим выделением неизмененного II и регенерацией I из соответствующей сульфокислоты. Смесь 70 ч. II и 30 ч. I при перемешивании и т-ре 80—85° сульфируют 400 *г* 97%-ной H_2SO_4 в течение ~ 20 час. Непрореагировавший II, содержащий примесь 3,4-дихлортолуолсульфокислоты и H_2SO_4, затвердевает при 21—22°. Его перегоняют с паром, отделяют и сушат. Получают ~ 72 *г* 95%-ного II с т. заст. 21,7°. Сернокислотный фильтрат нагревают до 170—200°, постепенно прибавляя воду. При этом отщепляется сульфогруппа и отгоняется I. После отделения и высушивания получают ~23 *г* I с т. заст. от —21 до —22°, который может быть очищен обычными методами. Аналогично 480 *г* 97%-ной H_2SO_4 действуют на смесь 80 ч. II с 40 ч. I при 80—85°, в течение 20 час. Затем добавляют 100 *г* H_2SO_4 и при той же т-ре продолжают р-цию еще ~9 час. II выделяют, как указано выше. Получают 72 *г* 98,5%-ного II с т. заст 24,8°. Сернокислотный фильтрат разбавляют 290 *г* воды, нагревают до 130—140° и отгоняют непрореагировавшую смесь I и II с паром, причем общее кол-во жидкости в перегонной колбе не должно измениться. Остаток охлаждают до ~ 20° и отсасывают кристаллич. сульфокислоту. Последнюю промывают дважды по 50 *мл* охлажд. льдом ~50%-ной H_2SO_4 и затем расщепляют при 170—200°. Получают ~ 32 *г* ~98,5%-ного I с т. заст. —15,2°. Полученные I и II могут быть использованы без дополнительной очистки. Б. Дяткин

29768 П. Получение 2-хлор-*м*-ксилола. Энгельберц (Verfahren zur Herstellung von 2-Chlor-*m*-xylol. Engelbertz Paul) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 952262, 15.11.56

2-хлор-*м*-ксилол (I) получают из *виц-м*-ксилидина (II) по Зандмейеру приливанием р-ра комплекса диазоний-Cu к ⩾ 30%-ному (лучше ⩾ 40%-ному) р-ру HCl в CH_3OH, объем которого должен быть ⩾ 80% (желательно >100%) объема р-ра соли диазония. Комплекс получают при т-ре ⩽20° (от 10 до —20°) и разлагают при 10—35° (в начале р-ции при 10—25°) в том же р-ре HCl в CH_3OH, в котором его получают и в котором суспендирована Cu_2Cl_2. Диазотирование проводят при т-ре от —5 до —15° (желательно от —10 до —15°), причем исходная конц-ия HCl должна быть ⩾ 15% (20—30%). $NaNO_2$ вносят в виде порошка. Неочищ. I содержит ~ 1,5% *виц-м*-ксиленола, ~ 1,3% *виц-м*-ксиленолметилового эфира и ~ 2% производных дифенила. Эти побочные продукты легко отделяют перегонкой. К смеси 340 *г* ~ 30%-ной HCl и ~ 75 *мл* воды при 70—75° приливают по каплям 1 моль чистого II. По охлаждении выпадает хлоргидрат II. Затем ~ 3 часа при —15° порциями вносят ~ 70 *г* измельченного $NaNO_2$. Полученный красноватый р-р постепенно приливают при т-ре от 0° до —10° к суспензии ~ 8 *г* Cu_2Cl_2 в 650 *мл* CH_3OH, насыщ. HCl при 0°. Смесь размешивают еще 30 мин., нагревают 2,5 часа при 10—15°, 30—45 мин. при 15—25° и несколько минут при 25—35°, причем непрерывно выделяется N_2. Разложение комплекса можно производить непрерывно. Образующийся I отделяют добавлением воды и отгоняют с паром сначала из кислого и потом из щел. р-ра. Выход неочищ. I 90—95%. После высушивания в вакууме и фракционной перегонки выход технич. чистого I ~90%. I является исходным в-вом для синтеза полупродуктов, из которых получают прочные красители. Л. Антик

29769 П. Получение смеси хлордифенилов, содержащих пента- и гексахлорпроизводные. Цунода, Мурата [Ниссан кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 6718, 20.10.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 11, 7867*f* (англ.)]

300 *мл* $C_6H_3Cl_3$, полученного термич. разложением при 240° $C_6H_6Cl_6$, свободного от γ-изомера, пропускают через кварцевую трубку (длина 1 *м*, диам. 27 *мм*), нагретую до 650°, со скоростью 150 *мл/час*. Получают 367 *г* смеси с т. кип. 170—185°/2 *мм*, содержащей $Cl_2C_6H_3C_6H_2Cl_3$ и $Cl_3C_6H_2C_6H_2Cl_3$ в соотношении 48 : 52. Я. Данюшевский

29770 П. Отделение фенолов (Séparation de phénols) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1044157, 16.11.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 33, 7786 (нем.)]

Смеси, содержащие алкилфенолы, особенно 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенол (I), обрабатывают KOH или NaOH, алифатич. одноатомным спиртом (C_2H_5OH, CH_3OH, C_3H_7OH, C_4H_9OH) и водой. 50 *мл* смеси, полученной бутилированием крезолсодержащей ксилольной фракции и содержащей ~ 50 вес.% I и различные кол-ва других алкилфенолов, обрабатывают 50 *мл* р-ра Клайзена, разб. 25 *мл* воды. Р-р Клайзена готовят растворением 350 *г* KOH в 250 *г* воды и разбавлением CH_3OH до 1 *л*. При прибавлении этого р-ра I выделяется в кристаллич. виде. М. Альбам

29771 П. Получение фенолов из ароматических карбоновых кислот. Перлман (Phenols from aromatic carboxylic acids. Pearlman Marshall B.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2727924, 20.12.55

Соединения общей ф-лы $C_6H_3(X)(COR)COOH$, где X — H или C_6H_5, R — OH, алкил или C_6H_5, имеющие по крайней мере одно незамещ. положение в ядре по соседству с COOH-группой, обрабатывают в водн. среде соединениями Cu^{2+} при т-ре, достаточной для отщепления CO_2 (> 200°), но ниже т-ры деструктивной карбонизации, в присутствии газообразного O_2. Если в ядре имеются и другие заместители, они должны быть устойчивы к окислительному действию Cu^{2+}-соединений. С. Тайц

29772 П. Удаление летучих жирных кислот из фенолов. Уокер, Ламберт (Removal of volatile fatty acids from phenol. Walker Joseph, Lambert Norman W.) [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2727925, 20.12.55

Летучие жирные к-ты (т. кип. 100—205°) удаляют из неводн. фенольных р-ров, содержащих 0,01—1 вес. ч. указанных к-т на 100 об. ч. р-ра, обработкой р-ра твердым адсорбентом (фуллерова земля, активная Al_2O_3, активный C) при т-ре выше т-ры плавления фенола и отделением отработанного адсорбента. Получаемые фенолы содержат очень мало к-т и значительно меньше корродируют металлич. поверхности. С. Тайц

29773 П. Получение чистого *м*-крезола. Маэдзава [Осака гасу кабусики кайся]. Японск. пат. 8929, 7.12.55

м-Крезол (I) выделяют из крезольных фракций каменноугольной смолы обработкой ~2-кратным кол-вом безводн. Na-ацетата (II), при этом образуется мол. соединение (МС) I + II, которое отфильтровывают и разлагают на I и I' нагреванием в среде инертного р-рителя. К 100 *г* перемешиваемого технич. I (содержание чистого I 42,5%) в течение 30 мин. прибавляют 30 *г* измельченного II, осадок отфильтровывают и промывают 2 раза по 40 *г* C_6H_6, получают 40 *г* МС. Из фильтрата отгоняют C_6H_6 и остаток соединяют с маточным р-ром. МС разлагают 30 мин. нагреванием на кипящей бане в 70 *мл* C_6H_6, охлаждают и отфильтровывают 30 *г* II от р-ра, из которого отгонкой C_6H_6 выделяют 13 *г* I. К 100 *г* 42,5%-ного I прибавляют 20 *г* II и выделяют 28,5 *г* МС, разложением которого получают 8,5 *г* I и 20 *г* II. Из бензольного фильтрата отгоняют C_6H_6, остаток соединяют с маточным р-ром, прибавляют 20 *г* II и повторяют эту обработку несколько раз. Выделяют 30 *г* чистого I; расход II 70 *г*. С. Петрова

29774 П. Расщепление гидроперекиси фенилциклогексана. Ванденберг (Cleavage of phenylcyclohexane hydroperoxide. Vandenberg Edwin J.) [Hercules Powder Co.]. Канадск. пат. 510359, 22.02.55

Фенилциклогексан окисляют в соответствующую гидроперекись газообразным O_2 и контактируют полученную смесь с глиноземом при т-ре от —15 по 200° (лучше 25—100°), пока существенно не уменьшится содержание гидроперекиси. Из реакционной массы выделяют 5-бензоилпентанол-1. С. Тайц

29775 П. Получение псевдокумохинона. Яворская, Левенштейн, Зычинская (Sposób wytwarzania pseudokumochinonu. Jaworska Romana, Lewenstein Wiesław, Zyczyńska Barbara) [Instytut Farmaceutyczny]. Польск. пат. 37288, 25.05.55

Динитропсевдокумолсульфокислоту восстанавливают Fe или Zn, продукт восстановления окисляют Fe^{+3}-сульфатом. 145 *г* динитропсевдокумолсульфокислоты прибавляют к кипящей смеси 750 *г* воды, 300 *г* чугунных стружек и 10 *г* конц. HCl. Восстановление ведут 8 час., смесь подщелачивают и отфильтровывают окись Fe. Фильтрат подкисляют и отфильтровывают соединение псевдокумилендиамина с Fe, которое смешивают с 640 *г* 10%-ной H_2SO_4, смесь кипятят 5 час. К охлажд. смеси прибавляют 340 *г* Fe^{+3}-сульфата, нагревают 1 час при т-ре ~100°. Псевдокумохинон (I) отгоняют с паром, дистиллат охлаждают до ~ 0° и отфильтровывают 47 *г* I, т. пл. 26—27°; выход I ~63%. С. Войткевич

29776 П. Получение тиосемикарбазона полуальдегида терефталевой кислоты. Кавахара, Кобаяси [Дайнихон сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 2838, 16.04.56

Нагреванием в течение 3 час. водн. р-ра 0,5 *г* *п*-$HOOCC_6H_4CH(OCOCH_3)_2$, т. разл. 107°, приготовленного окислением *п*-$CH_3C_6H_4COOH$ хромовым ангидридом в среде $(CH_3CO)_2O$, с 0,2 *г* тиосемикарбазида получают 0,4 *г* *п*-$H_2NC(S)NHN{=}CHC_6H_4COOH$, т. пл. 332° (разл.). В. Каратаев

29777 П. Окислительная конденсация жирноароматических соединений. Ипатьев, Пайнс (Oxidative condensation of aralkyl compounde. Ipatieff Vladimir N., Pines Herman) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2751406, 19.06.56

Жирноароматические в-ва ф-лы RR'CHX, где X — COOR'', COR'' или C≡N, R — арил, R' и R'' — H, алкил, циклоалкил или арил [напр., фенилацетон (I), фенилацетальдегид, фенилуксусная к-та (II), ее эфиры и нитрил, *п*-толилацетон, нафтилацетон, нафтилацетонитрил] при нагревании до 80—250° (лучше 125—200°) и давл. ≤100 *ат* в жидкой фазе в присутствии O_2 окисляются и конденсируются с образованием в-в ф-лы RR'CXCXRR'. Р-цию промотируют MgCl и, в случае некислых реагентов, K_2CO_3. 67 *г* I нагревают 15 час. под действием УФ-света при 180° и пропускании воздуха со скоростью 1 *л* в 1 час. При этом 13,8 *г* I (20%) превращается в 5,2 *г* 3,4-дифенил-2,4-гександиона-2,4, т. пл. 106—107° (из абс. C_2H_5OH, *н*-C_5H_{12} и *н*-C_6H_{14}) и 5,8 *г* смолы. Аналогично из II получена 2,3-дифенилянтарная к-та, а из смеси I и II — в-во ф-лы $C_6H_5CH(COCH_3)CH(COOH)C_6H_5$. Процесс можно проводить непрерывно. И. Шалавина

29778 П. Получение эфиров терефталевой кислоты. Бачак, Камас (Způsob přípravy esterů kyseliny tereftalové. Bačák Miloš, Kamas František). Чехосл. пат. 85736, 15.08.56

Кислые эфиры терефталевой к-ты получают окислением алкиловых эфиров *п*-толуиловой к-ты (I — к-та) O_2 или газом, содержащим O_2, в присутствии металлич. солей высших ненасыщ. к-т. Р-цию проводят в среде разбавителя (алифатич. к-та с 5—6 атомами C) с т-рой кипения > 100°, устойчивого к O_2 при 100—200°, не смешивающегося с водой и растворяющего эфир I. 100 ч. метилового эфира I, 200 ч. изовалериановой к-ты и 0,5 ч. нафтената Co окисляют 7 час. O_2, пропускаемым со скоростью 0,83 *л/мин* на 1 моль O_2 вдувают под уровень жидкости турбинной мешалкой, т-ру поддерживают ~170°. Выделяющуюся воду улавливают водоотделителем. Выделившийся при охлаждении монометилтерефталат (II) отфильтровывают, маточный р-р используют для повторного окисления. Степень превращения метилового эфира I 55%, выход неочищ. II 85%. Приведен пример получения II в среде каприловой к-ты, а также получения моноэтилтерефталата окислением этилового эфира I в среде $Cl_2C_6H_4$. И. Елинек

29779 П. Очистка эфиров фталевой кислоты, особенно дибутилфталата. Ялоха, Потырала (Sposób otrzymywania estrów kwasu ftalowego zwłaszcza ftalanu dwubutylowego oraz urządzenie do wykonywania tego sposobu. Jałocha Roman, Potyrała

Henryk) [Zakłady Przemysłu Azotowego]. Польск. пат. 39480, 12.01.57

Неочищенные эфиры фталевой к-ты, полученные этерификацией фталевого ангидрида без катализатора и имеющие кислотное число 0,4—0,6, пропускают под давлением через слой активного угля при т-ре $> 150°$. Дибутилфталат, имеющий т-ру $\sim 250°$, выпускают из реактора под давл. 6—8 *ат* вместе с непрореагировавшим бутанолом в фильтр, работающий под давлением, где смесь распыляют по поверхности слоя активного угля, под которым создают вакуум. В сборнике для профильтрованного эфира испаряется бутанол. Получают бесцветный дибутилфталат, свободный от механич. примесей, с кислотным числом $< 0,01$. Приведена технологич. схема. З. Рачинский

29780 П. Получение 2,6-циклогексанон-*бис*-(бензил-*o*-карбоновой) кислоты. Нейнхёффер, Тильш (Verfahren zur Darstellung der 2,6-Cyclohexanon-*bis*-(benzyl-*o*-carbonsäure). Neunhoeffer Otto, Thielsch Herbert). Пат. ГДР 12751, 07.03.57

Раствор нейтр. соли 2,6-циклогексанон-*бис*-(бензаль-*o*-карбоновой) к-ты или слабо щел. р-р 2,6-циклогексанондифталида гидрируют в присутствии металлич. катализатора при обычном или повышенном (до 50 *ат*) давлении. 36,2 вес. ч. 2,6-циклогексанондифталида растворяют при нагревании в смеси 300 об. ч. CH_3OH и 12,2 об. ч. 44%-ного NaOH. К р-ру прибавляют скелетный Ni и гидрируют его при т-ре $\sim 50°$ и обычном давлении. После поглощения теоретич. кол-ва H_2 катализатор отфильтровывают, фильтрат подкисляют минер. к-той и выделяют 2,6-циклогексанон-*бис*-(бензил-*o*-карбоновую) к-ту (I), выход $\sim 100\%$, т. пл. 232—233° (из сп.). 200 вес. ч. высушенной на воздухе нейтр. Na-соли 2,6-циклогексанон-*бис*-(бензаль-*o*-карбоновой) к-ты, содержащей кристаллизационную воду, суспендируют в 700 ч. воды и после прибавления скелетного Ni гидрируют при т-ре $\sim 100°$ под давл. 10—20 *ати*. Обычной обработкой выделяют I, т. пл. 229—230°, выход $\sim 100\%$. I находит применение для получения пластификаторов. Б. Фабричный

29781 П. Получение фторнитробензолов. Людвиг (Verfahren zur Herstellung von Fluornitrobenzolen. Ludwig Wolfgang). Пат. ФРГ 960456, 21.03.57

Борофториды нитрофенилдиазониев разлагают в присутствии 100%-ной жидкой HF в автоклаве при такой т-ре (обычно $\sim 100°$), чтобы р-ция заканчивалась за короткое время. Напр., из солянокислого р-ра *n*-нитроанилина и р-ра борной к-ты в разб. HF получают кристаллич. борофторид *n*-нитоофенилдиазония. 20 *г* этого в-ва растворяют в 400 *г* 100%-ной к-ты и нагревают в автоклаве 2 часа при 100°. По охлаждении давление спускают, выливают смесь в 4 *л* воды и точно нейтрализуют NaOH. *n*-Нитрофторбензол отгоняют с паром и извлекают эфиром. Выход 9,6 *г* (80,7%). Б. Дяткин

29782 П. Способ восстановления азоксибензола и его производных. Иида [Когё гидзюцуинтё]. Японск. пат. 270, 20.01.56 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 8, 5828в (англ.)]

10 ч. $C_6H_5N(O){=}NC_6H_5$, 7 ч. сплава Fe-Si-Al-C-Mn-P-Ni (80 : 15 : 4 : 0,5 : 0,2 : 0,1), 2 ч. NaOH, 4 ч. $Ca(OH)_2$ и 12 ч. воды нагревают при 90—100°, пока часть смеси не будет затвердевать при охлаждении до т-ры $\sim 20°$. Продукт обрабатывают 15 ч. воды, кристаллы отделяют. Получают 8 ч. $C_6H_5NHNHC_6H_5$. Я. Данюшевский

29783 П. Получение N-монометилпарааминофенола (метола). Суда, Камисима, Йосимура Японск. пат. 6715, 20.10.54

100 ч. *n*-$H_2NC_6H_4OH$ растворяют в смеси 150 ч. H_2SO_4 и 600 ч. воды, к р-ру поочередно добавляют при перемешивании 100 ч. Zn-пыли и 95 ч. 35%-ного водн. CH_2O, поддерживая т-ру 45—55°; через 30 мин. т-ру поднимают до 75° и нагревают 100 мин., нейтрализуют известью, отделяют Zn-пыль от горячего р-ра, фильтрат подкисляют H_2SO_4 до pH 5, концентрируют в вакууме, выделяют 50 ч. кристаллич. сернокислой соли метола. В. Каратаев

29784 П. Каталитическое получение диариламинов. Рихе, Мёллер (Verfahren zur katalytischen Herstellung von Diarylaminen. Rieche Alfred, Möller Rolf) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 12023, 15.10.56

Пары моноариламинов (анилин, толуидины) с добавкой или без добавки инертных газов пропускают при 350—500° над контактом, содержащим Al_2O_3, в отсутствие O_2, для чего перед работой воздух из аппаратуры вытесняют N_2, очищ. от O_2 с помощью нагретого Cu-порошка или щел. р-ра пирогаллола. Этим увеличивают производительность катализатора и уменьшают отложение угля. В таких условиях превращение анилина, подаваемого со скоростью 45 *г/час* на 450 *мл* каталитич. пространства, составляет при 400—450° 25—35%, а выход чистого дифениламина равен 96—98% (теор.). Катализатор регенирируют прокаливанием на воздухе. Н. Дабагов

29785 П. Получение галогенидов *м*-диметилкарбамилоксифенилтриметиламмония. Сасикавабара. Японск. пат. 5083, 14.08.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 9, 6508 *g* (англ.)]

21,5 *г* *м*-$O_2NC_6H_4OH$ и 21,5 *г* $(CH_3)_2NCOCl$ нагревают 4 часа при 120—130°. Продукт экстрагируют C_6H_6 и промывают 10%-ным NaOH. Перегонкой выделяют 31,9 *г* *м*-$O_2NC_6H_4OCON(CH_3)_2$, т. кип. 184—189°/7 *мм*, т. пл. 60—63°. 30 *г* *м*-$O_2NC_6H_4OCON(CH_3)_2$ восстанавливают над 2 *г* 10%-ного Pd/C в 120 *мл* C_2H_5OH, перегонкой выделяют 25,2 *г* *м*-$H_2NC_6H_4OCON(CH_3)_2$, т. кип. 198—202°/9 *мм*, т. пл. 85—88°. 1 *г* *м*-$H_2NC_6H_4OCON(CH_3)_2$, 4,8 *г* 49%-ного р-ра CH_3Br в CH_3OH и 0,33 *г* MgO нагревают в запаянной трубке (10 час., 100°), CH_3OH удаляют, остаток экстрагируют теплым $CHCl_3$, промывают р-ром K_2CO_3, удаляют $CHCl_3$ и осадок перекристаллизовывают из спирта. Получают 1,28 *г* *м*-$(CH_3)_2NCO_2C_6H_4N(CH_3)_3Br$, т. пл. 167° (разл.). Аналогично получают *м*-$(CH_3)_2NCO_2C_6H_4N(CH_3)_3J$, выход 79,7%, т. пл. 167° (разл.). Я. Данюшевский

29786 П. Получение 4,4′-тиодирезорцина. Мур (Process of preparing 4,4′-thiobisresorcinol. Moore Ralph G. D.) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2755306, 17.07.56

SCl_2 или р-ром SCl_2 в алкиловом эфире низшей алифатич. к-ты [напр., $HCOOC_2H_5$, $CH_3COOC_2H_5$ (I), $C_2H_5COOC_2H_5$, $C_3H_7COOCH_3$, $C_3H_7COOC_2H_5$, $CH_3COOC_3H_7$, $CH_3COOC_5H_{11}$-*изо*, $C_3H_7COOC_5H_{11}$-*изо*] действуют на резорцин 0,5—1,5 часа при 0—15°, нейтрализуя образующийся HCl водн. р-ром карбоната Na, K или Li при т-ре $< 25°$ (лучше 15—20°); органич. слой отделяют, эфир отгоняют при 100—300 *мм* рт. ст. и т-ре бани 70—90° (т-ра внутри прибора 20—60°). К остатку прибавляют воду (1/2 от первоначального объема эфира) и продолжают отгонку в указанных условиях. Отгоняют значительную часть воды, охлаждают до $\sim 30°$, вносят затравку, оставляют на ~ 16 час. при 0—5°, получают кристаллич. 4,4′-тиодирезорцин, выход 25—45%. К охлаждаемому и перемешиваемому р-ру 44 *г* технич. резорцина в 200 *мл* I в течение нескольких минут при т-ре $\leqslant 15°$ прибавляют р-р 20,6 *г* SCl_2 в 45 *мл* I. Через 1 час холодную смесь выливают в перемешиваемый р-р 25 *г* $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ в ~ 150 *мл* воды при 15—20°. Водн. слой (pH ~ 7) отделяют, от органич. слоя отгоняют I при т-ре бани 80—90° и давл. 200 *мм* рт. ст. Добавляют 100 *мл* воды и отгоняют ее в указанных условиях. После внесения затравки и выдерживания остатка в холодильнике получают 18,3 *г* 4,4′-тиодирезорцина, т. пл. $\sim 190°$. И. Шалавина

29787 П. Получение сульфосалициловой кислоты. Чайковский, Котелко (Sposób otrzymywania kwasu sulfosalicylowego. Czajkowski Ignacy, Kotełko Antoni) [Akademia Medyczna w Lodzi. Wydział Farmaceutyczny. Zakład Technologii Chemicznej Środków Leczniczych]. Польск. пат. 37292, 25.05.55

1 *кг* сублимированной салициловой к-ты сульфируют 5 *кг* H_2SO_4 (1 час, 110°), продукт отфильтровывают и дважды кристаллизуют из 5 *л* чистой HCl ($d = 1{,}2$), кристаллы промывают HCl до отсутствия SO_4^{2-} и растворяют в небольшом кол-ве воды, через р-р продувают водяной пар до исчезновения Cl^-. Р-р упаривают в вакууме при т-ре $< 70°$, получают 1,0—1,3 *кг* сульфосалициловой к-ты. С. Войткевич

29788 П. Получение 4,4'-дипропокситиокарбанилида. Утида, Фудзии, Юкава [Танабэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 272, 20.01.56 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 8, 5827 (англ.)]

10 ч. *n*-$C_3H_7OC_6H_4NH_2$, 5 ч. CS_2 и 0,5 ч. S в 35 ч. C_2H_5OH кипятят 3 часа, продукт отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта. Получают 9,8 ч. $(n\text{-}C_3H_7OC_6H_4NH)_2CS$ в виде листочков с т. пл. 174,5°. Аналогично синтезируют $(n\text{-}изо\text{-}C_3H_7OC_6H_4NH)_2CS$, т. пл. 144°. Б. Ф.

29789 П. Получение новых производных иминодикарбоновых кислот (Verfahren zur Herstellung eines neuen Iminodicarbonsäurederivates) [Ciba A.-G.] Швейц. пат. 296918 и 296919, 1.05.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 25, 5864 (нем.)]

Доп. к швейц. пат. 292453 (РЖХим, 1956, 7810). Индикаторы для аналитич. целей получают р-цией 1 моля *о*-крезолфталеина с двумя молями иминодиуксусной к-ты и двумя молями CH_2O (темно-красный порошок, растворимый в эфире) или р-цией 1 моля азокрасителя, полученного из 4-хлор-1-аминобензола и фенола, с 1 молем иминодиуксусной к-ты и 1 молем CH_2O; Na-соль полученного продукта растворима в воде. В. Смит

29790 П. Получение хлоргидрата 3,4-диокси-α-диметиламинопропиофенона. Ивао, Самэити [Танабэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 4419, 19.07.54

При р-ции производных α-галоидпропиофенона с $(CH_3)_2NH$ (I) и последующем действии HCl образуется HCl-соль II (II — 3,4-диокси-α-диметиламинопропиофенон). Конденсацию I с 3,4-диокси-, 3,4-алкокси-, или 3,4-диацетокси-α-галоидпропиофеноном проводят в среде органич. р-рителей (C_6H_6, $CHCl_3$ или диоксан); при последующей обработке продуктов конц. HCl может происходить отщепление алкокси- и ацетоксигрупп; в результате образуется HCl-соль II. К р-ру 4,7 *г* 3,4-диокси-α-бромпропиофенона, т. пл. 148—149°, в 50 *мл* диоксана прибавляют р-р 3,8 *г* в C_6H_6 и оставляют на 24 часа; фильтруют, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в 10%-ной HCl и концентрируют р-р. При стоянии выделяется 1,5 *г* кристаллич. HCl-соли II, т. пл. 108—110°. К р-ру 5 *г* 3,4-диметокси-α-бромпропиофенона в C_6H_6 прибавляют 2,5 *г* I в C_6H_6, оставляют на 16 час., фильтруют, отгоняют C_6H_6, остаток перегоняют в вакууме, получают 3,5 *г* 3,4-диметокси-α-диметиламинопропиофенона (III), т. кип. 157—160°/2 *мм*. Растворяют III в HCl, р-р концентрируют, при стоянии выпадает кристаллич. HCl-соль III, т. разл. 137—140°. 7 *г* HCl-соли III нагревают 3 часа с 70 *мл* конц. HCl в запаянной трубке при 150—170°, после охлаждения и концентрирования р-ра получают 5,2 *г* HCl-соли II. 5 *г* 3,4-диоксипропиофенона растворяют в 11 *г* пиридина, прибавляют при охлаждении 7,2 *г* $(CH_3CO)_2O$, оставляют на несколько часов, выливают в холодную воду, нейтрализуют разб. HCl, экстрагируют эфиром, из эфир. р-ра выделяют 3,4-диацетоксипропиофенон, т. пл. 58—60°, т. кип. 177—178°/4 *мм*. К р-ру 5,2 *г* 3,4-диацетоксипропиофенона в 32 *мл* $CHCl_3$ прибавляют по каплям 3,2 *г* Br_2 при 50°, промывают водн. р-ром $NaHCO_3$, высушивают, отгоняют $CHCl_3$, получают 5 *г* 3,4-диацетокси-α-бромпропиофенона (IV), т. пл. 83—85°. К р-ру 4 *г* IV в 20 *мл* $CHCl_3$ прибавляют бензольный р-р 2,5 *г* I, через несколько часов р-р фильтруют, отгоняют C_6H_6, к остатку прибавляют разб. HCl, слегка нагревают, затем концентрируют в вакууме; при стоянии выпадает 1,8 *г* HCl-соли II. В. Каратаев

29791 П. Получение четвертичных аммониевых солей, содержащих серу. Ямамото [Камогава како кабусики кайся]. Японск. пат. 6717, 20.10.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 11, 7858 а (англ.)]

100 *г* C_6H_5SNa и 95 *г* $HOCH_2CH_2Cl$ нагревают 4 часа в среде спирта. Р-р фильтруют, спирт удаляют. Получают 100 *г* $HOCH_2CH_2SC_6H_5$, который растворяют в 200 *г* $CHCl_3$. К р-ру прибавляют по каплям 120 *г* $SOCl_2$, $CHCl_3$ удаляют, получают 80 *г* $ClCH_2CH_2SC_6H_5$, который нагревают с 98 *г* $CH_3(CH_2)_{10}CH_2N(CH_3)_2$ 10 час. при 60—80 *мм* рт. ст. и 100—120°. Продукт промывают эфиром. Получают 140 *г* $CH_3(CH_2)_{10}CH_2N(CH_3)_2(CH_2CH_2SC_6H_5)Cl$, т. пл. 80° (из этилацетата). Я. Данюшевский

29792 П. Получение эфиров фосфорной кислоты. Окэда, Фукусава, Омия, Миядзаки [Нихон сода кабусики кайся]. Японск. пат. 5085, 14.08.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 9, 6508 а (англ.)]

38,4 *г* $(C_2H_5O)(n\text{-}O_2NC_6H_4O)_2PS$ в 80 *мл* абс. спирта обрабатывают при 5—10° C_2H_5ONa (из 2,3 *г* Na), перемешивают 30 мин., кипятят 1 час., спирт удаляют, остаток экстрагируют C_6H_6, экстракт промывают водой, сушат над Na_2SO_4 и перегоняют. Получают 20,4 *г* $n\text{-}O_2NC_6H_4O(C_2H_5O)_2PS$ и 14,3 *г* $n\text{-}O_2NC_6H_4ONa$ (побочный продукт). На 47,7 *г* $(n\text{-}O_2NC_6H_4O)_3PS$ в 96 *мл* абс. спирта действуют C_2H_5ONa (из 4,6 *г* Na), реакционную смесь обрабатывают как указано выше; получают 18,1 *г* $n\text{-}O_2NC_6H_4(C_2H_5O)_2PS$ и 28 *г* $n\text{-}O_2NC_6H_4ONa$. Л. Герман

29793 П. Получение карбамидофениларсиновых кислот. Накатани, Эндо, Аидзава, Канэхори [Санкё кабусики кайся]. Японск. пат. 5086, 14.08.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 9, 6508 с (англ.)]

1 *кг* $n\text{-}H_2NC_6H_4AsO(OH)_2$ и 1,7 *кг* мочевины в 300—500 *мл* $C_6H_5CH_3$ нагревают 6 час. при 110—120°, охлаждают, добавляют 6—7-кратное (по объему) кол-во воды, обесцвечивают углем, добавляют разб. H_2SO_4 или HCl до pH 3 и отфильтровывают $n\text{-}H_2NC_6H_4AsO(OH)_2$. К фильтрату добавляют разб. HCl до pH 2 и отфильтровывают 400 *г* $n\text{-}H_2NCONHC_6H_4AsO(OH)_2$ т. пл. 169—170° (разл.). Я. Данюшевский

29794 П. Выделение β-нафтола. Вринс, Медкаф (Recovery of beta-naphthol. Vriens Gerard N., Medcalf Eugene C.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2727927, 20.12.55

Из смеси, образующейся при окислении β-диалкилметилнафталина (I) в соответствующую гидроперекись и последующем кислотном расщеплении, состоящей из I, β-нафтола (II), диалкилкетона и побочно образующихся алкилнафтилкетона и диалкилнафтилкарбинола, отгоняют диалкилкетон. Остающуюся часть одновременно обрабатывают до установления равновесия двумя несмешивающимися р-рителями, один из которых (полярный) растворяет II, а другой (неполярный) растворяет I и побочные продукты. Фазы разделяют и из полярного р-рителя выделяют II. В качестве неполярного р-рителя применяют насыщ. углеводороды, а в качестве полярных: CH_3OH, C_2H_5OH, этиленгликоль, этаноламин, β,β'-оксидипропионитрил, CH_3NO_2, β,β'-иминодипропионитрил, диметилформамид, CH_3CN и водн. р-ры NH_3 или CH_3NH_2. С. Тайц

29795 П. Получение солей аминов с 3-фенилазо-4-амино-1-нафталинсульфокислотой. Осэ, Канэко [Дай ниппон сэйяку кабусики кайся)]. Японск. пат.

1600, 26.03.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 17, **11715** (англ.)]

5 ч. 4,3,1-$H_2N(C_6H_5N{=}N(C_{10}H_5SO_3H$ (I), 1 ч. 2-этаноламина растворяют в 15 ч. C_2H_5OH, к р-ру прибавляют 5 ч. эфира. При стоянии выпадает 5 ч. диэтаноламиновой соли I в виде оранжево-красных игл. Б. Ф.

29796 П. **Способ очистки ализарина. Козак, Франке** (Sposób oczyszczania alizaryny. Kozak Władysław, Franke Stanisław) [Instytut Chemii Nieorganicznej]. Польск. пат. 35634, 15.04.55

Технический ализарин (I) растворяют в 15—20 вес. ч. ароматич. основания (анилин, ксилидин, толуидин или их алкильные производные, анилиновое масло) при 100—200°. Р-р фильтруют, фильтрат постепенно вводят в 5%-ную HCl, свободную от Fe. Выделенный **I** промывают и сушат. Приведены примеры очистки технич. I с выходом чистого I 64,2—85%. С. Войткевич

29797 П. **Эфиры 1-формил-2-диалкоксиметилянтарной кислоты и их циклизация в гетероциклические соединения. Джонс, Корнфелд** (1-Formyl-2-dialkoxymethylsuccinic acid esters and their cyclization to heterocyclic compounds. Jones Reuben G., Kornfeld Edmund C.) [Eli Lilly and Co.]. Пат. США 2745845, 15.05.56

Вещества общей ф-лы $HOCH{=}C(COOR)CH(COOR)$-$CH(OR')_2$ (I), где R и R' — низшие алкилы, циклизуются с образованием пятичленных гетероциклич. соединений. Циклизацией I в присутствии кислых дегидратирующих агентов получены эфиры 3,4-фурандикарбоновой к-ты, омылением которых выделена сама к-та. Циклизацией **I** в присутствии P_2S_5 или NH_3 (или солей NH_4^{+1}) получают эфиры 3,4-тиофен- или 3,4-пирролдикарбоновых к-т, соответственно; их омылением выделяют свободные к-ты. Способы синтеза I указанных гетероциклич. в-в и их свойства см. реф. 29798. И. Шалавина

29798 П. **Способ получения гетероциклических дикарбоновых кислот. Джонс, Корнфелд** (Process for the preparation of thiophene dicarboxylic acid. Jones Reuben G., Kornfeld Edmund C.) [Eli Lilly and Co.]. Пат. США 2744917, 08.05.56

Соединения ф-лы $XCH{=}C(COOR)C(COOR){=}CH$ (I), где X-атомы O, S или NH-группа, R — низший алкил, получают циклизацией диалкиловых эфиров ф-лы $HOCH{=}C(COOR)CH(COOR)CH(OR)'_2$ (II) (R' — низший алкил). II получают р-цией диалкилового эфира формилянтарной к-ты с алкилортоформиатом и превращением образующегося продукта с помощью алкилформиата и щелочи в II, который можно также получить р-цией диалкилового эфира формилянтарной к-ты со спиртом в присутствии кислого катализатора и последующим формилированием образующегося диалкилового эфира диалкоксиметилянтарной к-ты. Циклизацию II в I, где X — O, проводят в присутствии H_2SO_4, H_3PO_4, HCl, BF_3, $ZnCl_2$, $POCl_3$ и др.; при получении I, где X — S или NH, р-цию проводят в присутствии агента, вызывающего одновременную циклизацию и замещение (P_2S_5 при синтезе тиофеновых соединений, NH_4Cl, CH_3COONH_4 и другие NH_4- содержащие в-ва при синтезе производных пиррола). Смесь 700 *г* диэтилсукцината и 370 *г* $HCOOC_2H_5$ при перемешивании добавляют к суспензии 100 *г* измельченного Na в 2 *л* абс. эфира и оставляют на ~16 час. при ~ 20°. Добавляют ледяную воду, водн. слой отделяют и подкисляют 12 н. H_2SO_4. Диэтилформилсукцинат (III) отделяют, водн. р-р экстрагируют эфиром, экстракт объединяют с маслом, сушат и перегоняют **III**, т. кип. 120—135°. К смеси 1100 *г* **III**, 850 *г* этилортоформиата и 350 *мл* C_2H_5OH добавляют 3 капли конц. H_2SO_4, смесь 3 часа нагревают для отгонки C_2H_5OH и $HCOOC_2H_5$. Остаток перегоняют, получают 1260 *г* диэтилдиэтоксиметилсукцината, т. кип. 110—114°/0,5 *мм*; $n^{25}D$ 1,4303; d_{30}^{30} 1,042; выход 85%. Смесь 276 *г* этого эфира и 95 *г* этилформиата 1,5 часа прибавляют к перемешиваемой суспензии 26,5 *г* Na в 500 *мл* абс. эфира. Смесь оставляют на 2 часа при ~ 20°, затем прибавляют 1 *л* воды. Водн. слой подкисляют разб. H_2SO_4. Масло отделяют, водн. р-р экстрагируют эфиром, получают 172 *г* диэтил-1-формил-2-диэтоксиметилсукцината (IV), т. кип. 124°/0,8 *мм*; $n^{25}D$ 1,4682; d_{30}^{30} 1,115. Смесь 454 *г* диметилсукцината и 250 *г* $HCOOCH_3$ прибавляют ~ 1 час к кипящей суспензии 180 *г* CH_3ONa в 1,5 *л* абс. эфира; перемешивают 3 часа, смесь оставляют на 12—16 час., добавляют 600 *мл* воды, водн. слой отделяют, подкисляют разб. H_2SO_4 и экстрагируют эфиром; выделяют диметилформилсукцинат (V), т. кип. ~ 120—125°/8 *мм*; выход 49%. 265 *г* **V** прибавляют к р-ру 100 *г* HCl в 1 *л* абс. CH_3OH. Смесь оставляют на 16 час. при ~ 20°, р-ритель удаляют в вакууме. Остаток растворяют в 600 *мл* эфира, промывают 5%-ным р-ром $NaHCO_3$ и 25 *мл* 2,5%-ного NaOH для удаления **V**. Перегонкой выделяют 206 *г* диметил-1-диметоксиметилсукцината, т. кип. 125—130°/6 *мм*; $n^{25}D$ 1,4315. Смесь 206 *г* этого в-ва с 150 *г* $HCOOCH_3$ прибавляют ~ 1 час к кипящей суспензии 60 *г* CH_3ONa в 1 *л* абс. эфира. Перемешивание продолжают ~3 час., затем смесь оставляют на 3 дня; добавляют 400 *мл* воды, водн. слой отделяют, подкисляют разб. H_2SO_4 и экстрагируют эфиром. Получают 113 *г* диметил-1-формил-2-диметоксиметилсукцината (VI); выход 48%. **VI** перегоняют, т. кип. 125—130°/0,5 *мм*; $n^{25}D$ 1,4752. 165 *г* **IV** 5 мин. прибавляют при 48—52° и перемешивании к 330 *мл* конц. H_2SO_4. Смесь охлаждают до 0° и выливают на лед, р-р экстрагируют эфиром. Экстракты моют 300 *мл* 3 н. NaOH, охлажд. льдом, сушат и перегоняют. Получают 78 *г* диэтилового эфира 3,4-фурандикарбоновой к-ты (VII); выход 68%; $n^{25}D$ 1,860 (при использовании HF, $ZnCl_2$, H_3PO_4, $POCl_3$ выход **VII** значительно хуже). Аналогично из 55 *г* **VI** (т-ра циклизации 45°) получают 27 *г* диметилового эфира 3,4-фурандикарбоновой к-ты, т. пл. 49—51° (эф. + петр. эф.). Омылением 141 *г* **VII** спирт. р-ром KOH и подкислением конц. HCl получают 100,2 *г* 3,4-фурандикарбоновой к-ты, т. пл. 221,5—222,5° (эф.+ петр. эф.). Смесь 100 *г* **IV**, 100 *г* P_2S_5 и 1 *л* абс. толуола кипятят ~2 час. и оставляют на ~16 час. при ~20°. Р-р декантируют, промывают водой, насыщ. р-ром $NaHCO_3$ и охлажд. 5%-ным р-ром NaOH. Толуольный р-р перегоняют. Получают диэтиловый эфир 3,4-тиофендикарбоновой к-ты (т. кип. 118—130°/1 *мм*), омылением которого готовят 3,4-тиофендикарбоновую к-ту, т. пл. 225—226° (из воды). Смесь 60,8 *г* **IV**, 75 *г* CH_3COONH_4, 5 *г* NH_4Cl, 150 *мл* CH_3COOH и 5 *мл* воды кипятят 1 час, затем летучие в-ва отгоняют в вакууме. Остаток растворяют в 500 *мл* эфира, р-р моют водой и 200 *мл* 5%-ного NaOH, охлажд. льдом. Получают диэтиловый эфир 3,4-пирролдикарбоновой к-ты (VIII), т. пл. 153—154° (из разб. сп.), который может быть также получен постепенным прибавлением при 45° и перемешивании смеси р-ров 55,5 *г* **IV** в 75 *мл* эфира и 4 *г* HCl в 25 *мл* C_2H_5OH (от смеси предварительно отгоняют р-рители) к 110 *мл* конц. H_2SO_4, выливанием смеси на лед и выделением 18,9 *г* **VIII**; выход 49%. Омылением 1,5 *г* VIII спирт. р-ром NaOH и подкислением конц. HCl получают 3,4-пирролдикарбоновую к-ту, т. пл. 290—292°; (разл., после переосаждения HCl из р-ра в разб. щелочи). Указанным для **IV** способом из дипропилсукцината и пропилформиата получен дипропил-1-формил-2-дипропоксиметилсукцинат, из дибутилсукцината и бутилформиата — дибутил- 1-формил- 2-дибутоксиметилсукцинат. Из этих продуктов получены **I**, где R и R' — C_3H_7, X — O, S и NH, и **I**, где R и R' — C_4H_9, X — O, S и NH.

I являются промежуточными соединениями, напр., производные тиофена для получения антибиотиков; производные пиррола для синтеза гемина и хлорофилла.

И. Шалавина

29799 П. **Способ получения бициклических гетероциклических соединений. Крейц** (Process for preparing bicyclic heterocyclic compounds. Kreuz Kenneth L.) [The Texas Co.]. Пат. США 2727901, 20.12.55

Соединения ряда пиррола или фурана, имеющие алифатич. боковую цепь (А) не менее чем из 4 атомов С, и заместитель (Н, ОН, галоид, карбоксил) в δ-положении к А или при кольцевом атоме С, соседнем с атомом С, к которому просоединена А, контактируют в паровой фазе при 370—760° с катализатором, содержащим в основном устойчивые в условиях р-ции окиси или сульфиды металлов или металлоидов или же их смеси. Из продуктов р-ции выделяют образовавшиеся кумароны или индолы.

С. Тайц

29800 П. **Получение 4,5-дигидро-2-метилфурана. Хаус** (Preparation of 4,5-dihydro-2-methylfuran. Hause Norman L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2758118, 7.08.56

Усовершенствование метода получения 4,5-дигидро-2-метилфурана (I) дегидратацией γ-ацетопропанола (II) состоит в нагревании II в присутствии 0,5% (лучше 0,01—0,05%) нелетучих к-т (напр., H_2SO_4, стеариновая к-та, NaH_2PO_4, $NaHSO_4$ или лучше H_3PO_4; большие кол-ва кислых агентов вызывают полимеризацию) с отгонкой образующихся I и воды через обогреваемую до 50—100° пустую колонну, длина которой в 10—70 (лучше 25—40) раз больше ее диаметра, при одновременном непрерывном введении в куб II. Для уменьшения превращения II в побочные продукты следует сокращать время нагревания II, загружая в куб небольшие кол-ва II (< 20% общего объема II, подлежащего превращению; лучше 1—15%), а затем по мере отгонки I в куб непрерывно вводить II, поддерживая постоянный объем жидкости. К дистилляту добавляют 1—2% карбоната или бикарбоната щел. или щел.-зем. металла. Для гидролиза побочно образующегося продукта присоединения II к I добавляют 1—30% (от веса нагреваемого II) воды, в частности в конце перегонки или когда уменьшается скорость отгонки. Смешивают 4 *мл* 0,3 н. H_3PO_4 и 300 *г* II. 50 *мл* этого р-ра перегоняют через предварительно нагретую до 80° колонну Вигре (высота 45 *см*, диам. 1,5 *см*). Дегидратация начинается при 175°. Оставшуюся смесь вводят в куб при постоянном объеме жидкости. Т-ра отгона 85—97°. Т-ра в кубе возрастает до 195°; после добавления всей смеси т-ра постепенно поднимается до 260°. Получают 212 *г* I (выход 85%). Если загружают сразу весь II, то выход I 56%. I служит промежуточным в-вом напр., для синтеза витамина B_1.

И. Шалавина

29801 П. **Получение триалкоксигидропирана. Кабаяси, Хираки** [Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 8679, 28.12.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 13, 9450 *c* (англ.)]

220 *г* $(CH_3O)_2CHCH_2CH(OCH_3)CH_2CH(OCH_3)_2$ в 100 *мл* 10%-ной HCl оставляют на 7 дней при т-ре ~20°, к охлажденному до 0° р-ру прибавляют 50 *мл* 50%-ного NaOH, осадок $NaOOCCH{=}CHCH_2CHO$ отфильтровывают, фильтрат экстрагируют эфиром. Перегонкой экстракта выделяют 90,9 *г* 2,4,6-триметокситетрагидропирана, т. кип. 78—79°/5 *мм*.

Б. Ф.

29802 П. **Получение фосфорнокислого эфира гесперидина. Танака, Сакия** [Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3682, 30.05.55

4,5 *г* гесперидина растворяют при 100° в 20 *мл* H_3PO_4, охлаждают 16 час., выливают в ~500 *мл* воды, осадок отфильтровывают, промывают водой и кристаллизацией из разб. спирта выделяют ~3 *г* фосфорнокислого эфира гесперидина.

С. Петрова

29803 П. **Способ выделения пиридиновых оснований из смол. Свентославский, Былицкий, Лисицкий, Ростафинская, Богуцкий, Зеборак** (Sposób otrzymywania zasad pirydynowych z olejów smolowych. Święstosławski Wojciech, Bylicki Andrzej, Lisicki Zygmunt, Rostafińska Danuta, Bogucki Tadeusz, Zięborak Kazimierz) [Instytut Chemii Ogólnej]. Польск. пат. 37818, 25.06.55

При выделении пиридиновых оснований из фракции каменноугольной смолы с т. кип. до 170° (напр., из карболового масла) предварительно удаляют кислые части. Это разрушает азеотропные смеси и позволяет выделять пиридиновые основания ректификацией.

С. Войткевич

29804 П. **Выделение 4-пиколина и 2,6-лутидина из пиридиновых оснований. Штайгр** (Verfahren zur Gewinnung von 4-Picolin und 2,6-Lutidin aus Pyridinbasen. Stajgr Vojtěch). Пат. ГДР 13306, 3.06.57

К пиколиновой фракции (ПФ) с т. кип. 140—145°, освобожденной от 3-пиколина (I), прибавляют р-р $CuCl_2$ в CH_3OH и осаждают 4-пиколин (II) в виде двойной соли состава $CuCl_2 \cdot 2C_6H_7N$ (III). Восстановлением избытка $CuCl_2$ в Cu_2Cl_2 и добавлением дополнительного кол-ва Cu_2Cl_2 из фильтрата при нагревании выделяют 2,6-лутидин (IV) в виде соли $Cu_2Cl_2 \cdot 2C_7H_9N$ (V). Подщелачиванием и перегонкой с водяным паром из двойных солей выделяют соответственно чистый II и IV. Из 1000 *мл* (952 *г*) ПФ, содержащей I, II и IV в соотношении ~1 : 1 : 1, известным способом удаляют I. К остатку, разб. CH_3OH, добавляют р-р 180 *г* $CuCl_2$ в 300 *мл* CH_3OH и осаждают III. После охлаждения до 20° осадок отфильтровывают, взмучивают в CH_3OH, фильтруют и промывают CH_3OH. Фильтрат, содержащий IV и осадок $CuCl_2$, обрабатывают SO_2 или $NaHSO_3$ для восстановления $CuCl_2$ в Cu_2Cl_2, нагревают до кипения, добавляют к нему 140—200 *г* измельченной Cu_2Cl_2. По охлаждении отфильтровывают V, промывают водой, насыщ. SO_2 и CH_3OH (2 × 200 *мл*). Двойные соли разлагают подщелачиванием NaOH и перегонкой с паром, из III получают II, т. пл. 2,4°, выход 50% (теор.) и из V — 90—95%-ный IV с выходом 55%, считая на содержание IV в ПФ. II применяют в качестве р-рителя и исходного в-ва для приготовления инсектицидов, пластич. масс и гидразида изоникотиновой к-ты. IV применяют напр., для синтеза лобелина.

Я. Данюшевский

29805 П. **Получение азотсодержащих виниловых эфиров. Бём** (Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen Vinyläthern. Böhm Georg) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 960191, 21.03.57

Эфиры общей ф-лы $(R)(R')NCH_2CH_2OCH{=}CH_2$ (R и R′ — органич. остатки или же они вместе с атомом N входят в состав цикла), являющиеся полупродуктами для лекарственных в-в и пластич. масс, получают р-цией β,β′-дигалоиддиэтилового эфира с вторичным амином (диэтил-, дибутил-, дигексиламин, моноалкиланилин, морфолин, пиррол, пиперидин) при т-ре 50—200°. К 1100 ч. морфолина, нагретым до 80°, прибавляют при перемешивании 430 ч. β,β′-дихлордиэтилового эфира (I) при т-ре ≤125°. Через 2 часа смесь охлаждают, добавляют 500 ч. 50%-ного NaOH, отфильтровывают NaCl, отделяют водн. фазу и перегоняют органич. слой. Получают 252 ч. β-морфолиноэтилвинилового эфира, т. кип. 94—95°/14 *мм*, выход 53,5%. 900 ч. ~95%-ного пиперидина обрабатывают 290 ч. I при 100°. Получают 95 ч. β-пиперидиноэтилвинилового эфира, т. кип. 102—103°/40 *мм*.

Б. Фабричный

29806 П. **Получения азотсодержащих гетероциклических соединений, содержащих винильную группу.**

Рунге, Науман, Моргнер (Verfahren zur Herstellung von Vinylverbindungen stickstoffhaltiger Heterocyclen. Runge Franz, Naumann Günther, Morgner Manfred) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 13099, 25.04.57

Указанные соединения и их гомологи получают дегидрированием соответствующих гетероциклич. в-в, содержащих группу C_2H_5, в газовой фазе при высоких т-рах, возможно при пониженном давлении, в присутствии катализаторов (окислы 3-валентных металлов, напр. Al_2O_3 или Cr_2O_3 с добавкой ZnO и нелетучих солей щел. или щел.-зем. металлов, их окисей и гидроокисей и разбавителей (пары воды, CO_2, N_2). Смесь 300 ч. 4-этилпиридина (I) и 600 ч. воды при 600—650° ежечасно пропускают над 1 *л* катализатора (50% ZnO, 40% Al_2O_3 и 10% CaO), конверсия I ~ 50%. К полученной смеси неизмененного I, 4-винилпиридина, незначительных кол-в пиридина и других побочных продуктов, добавляют ингибитор полимеризации и фракционируют в вакууме. При 89—90°/30 *мм* отгоняют чистый 4-винилпиридин, $n^{20}D$ 1,537. Аналогично из 200 ч. 2-метил-5-этилпиридина и 600 вес. ч. воды в присутствии Al_2O_3 и Cr_2O_3 получают неочищ. 2-метил-5-винилпиридин (выход ~ 50%), который при повторной перегонке имеет т. кип. 96—100°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,5410. Продукты применяют в резиновой пром-сти и для произ-ва пластич. масс, при получении светочувствительных материалов, вспомогательных в-в в текстильной пром-сти, для произ-ва фунгицидов и анионообменных смол. Я. Данюшевский

29807 П. Получение виниловых соединений. Мехлинг, Моргнер, Лос (Verfahren zur Herstellung von Vinylverbindungen aus gegebenenfalls heterocyclischen Aralkylalkoholen. Mechling Max, Morgner Manfred, Lohs Karlheinz) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 13286, 31.05.57

Аралкиловые спирты подвергаются каталитич. дегидратации при 250—350° над силикагелем, пропитанным H_3PO_4 (I). 7 ч. технич. р-ра жидкого стекла (d^4 1,18) прибавляют при перемешивании к 5 ч. 10%-ной I до pH 4,5. Студень измельчают, промывают, сушат при 105°, вымачивают 48 час. в 5%-ной I и сушат при 350°. Над приготовленным контактом (К) при 300° и 5 *мм* рт. ст. пропускают 100 ч. 2-пиридинэтанола. Через 2 часа из дистиллата отгоняют 69 ч. 90%-ного 2-винилпиридина, выход 75%. Если в качестве К применяют силикагель, вымоченный 48 час. в 10%-ной I и высушенный при 350°, то выход 2-винилпиридина 80%. Аналогично могут быть получены 4-винилпиридин и 2-винилхинолин. Р-р 50 ч. 1,4-ди-(α-оксиэтил)-бензола в 100 ч. горячей воды пропускают над К 35 мин. при 250° и 50 *мм* рт. ст. Твердый *n*-дивинилбензол отделяют от водн. фазы и перегоняют в вакууме. Выход 65%, т. пл. 31°. Р-р 50 *г* 4,4'-ди-(α-оксиэтил)-дифенила в 1000 *мл* диоксана пропускают по каплям при 350° над К (силикагель, полученный осаждением с помощью I и высушенный при 350° без предварительного вымачивания в р-ре I). Выход 4,4'-дивинилдифенила 75%. Б. Фабричный

29808 П. Получение N-этилпиперидина. Левенштейн, Завадзкий (Sposob wytwarzania N-etylopiperydyny. Lewenstein Wiesław, Zawadzki Jerzy) [Instytut Farmaceutyczny]. Польск. пат. 36555, 30.05.55

Пиридин (I) гидрируют над Ni-Co-катализатором (К), продукт этилируют над тем же К. К р-ру 150 *г* азотнокислого Ni и 10 *г* азотнокислого Co в 100 *мл* дистилл. воды прибавляют 30 *г* силикагеля со средним диаметром частиц 0,05 *мм*. Приготовленную суспензию прибавляют при перемешивании к р-ру 200 *г* Na_2CO_3 в 500 *мл* воды. Осадок многократно декантируют, фильтруют, промывают до отсутствия NO_3^-, высушивают при 100° и просеивают. 15 *г* К восстанавливают 6 час. при 150°, пропуская H_2 со скоростью 10 *мл/мин*, охлаждают в токе H_2 и помещают в качающийся автоклав, в котором находится 100 *г* технич. I. Гидрируют ~ 5 час. при 150—180° и 6—100 *ат*. К смеси, содержащей 90% пиперидина, 10% I и К, прибавляют 100 *г* C_2H_5OH, нагнетают N_2 до 30 *ат* и нагревают 4 часа при 180—200°. Фракционированием выделяют чистый N-этилпиперидин с т. кип. 126—131°, выход 80%. С. Войткевич

29809 П. 2-хлордиоксен. Асл, Гергел (2-chlorodioxene. Astle Melvin J., Gergel William C.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2756240, 24.07.56

2-хлордиоксен ф-лы $\overline{OCH_2CH_2OCH=CCl}$ (I) получают кипячением 2,3-дихлор-1,4-диоксана (II), непрерывно отгоняя через колонну образующиеся I и HCl, продуванием N_2 или другого инертного газа через I (для удаления растворенной в нем HCl) и повторной перегонкой. Для уменьшения разложения и полимеризации I перед перегонкой желательно добавлять к I немного высококипящих инертных р-рителей, напр., диалкиловых эфиров полиэтиленгликолей (диэтиловый эфир тетраэтиленгликоля, т. кип. 275°). 978,2 *г* II кипятят 4,5 часа. При 186° начинает выделяться HCl. Через колонну в 20 теоретич. тарелок отбирают 554 *мл* (749,1 *г*) конденсата, в колбе остается 84,2 *г* смолы. Конденсат фракционируют на колонне длиной 35 *см* с насадкой из стеклянных спиралей. Получают 572 *г* I, т. кип. 145—147°, $n^{25}D$ 1,466. I дает полимеры и сополимеры и служит промежуточным в-вом для получения *n*-диоксанона-2, используемого для сополимеризации с акрилонитрилом или в качестве пластификатора. К р-ру 22 *г* NaOH и 0,5 *г* олеиновокислого K в 200 *мл* воды, нагретому до кипения и охлажд. затем до 70°, в течение 45 мин. добавляют 60 *г* I; т-ра р-ра 80—100° (р-цию ведут в колбе с обратным холодильником). Р-р охлаждают, оставляют на ~ 16 час., кислый р-р экстрагируют эфиром, смесь подщелачивают и снова экстрагируют эфиром. Объединенные эфирные экстракты упаривают до объема 50 *мл* и охлаждают твердой CO_2. *n*-диоксанон-2 отфильтровывают и сушат на воздухе, т. пл. 26—37°. При стоянии т-ра плавления I возрастает из-за частичной полимеризации. И. Шалавина

29810 П. 1-фенил-4-нитрозо-2,3-диметилпиразолон-5. Косаки [Сумитомо кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 130, 11.01.54

Чистый 1-фенил-4-нитрозо-2,3-диметилпиразолон-5 (I) получают метилированием 1-фенил-3-метилпиразолона-5 (II) действием *n*-$H_3CC_6H_4SO_3CH_3$ (III) в атмосфере инертного газа и дальнейшим нитрозированием. 1 моль II и 1 моль III нагревают в атмосфере N_2 до 110—115°, затем поднимают т-ру до 140—150°, далее нагревают при 165—170° в течение нескольких часов; охлаждают до ~95°, добавляют 45%-ный р-р NaOH до щел. р-ции, нагревают 2 часа при 98—100°, нейтрализуют 18%-ной HCl, фильтруют, добавляют водн. р-р 1 моля $NaNO_2$ и 1 моля 18%-ной HCl при охлаждении до 0—3°; получают I, выход 94%. В. Каратаев

29811 П. Получение триэтиленмеламина. Ямагути [Еситоми сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 2190, 23.04.54

2,4,6-*трис*-(β-оксиэтиламино)-триазин (I) превращают в сернокислый эфир, который при действии конц. щелочи образует триэтиленмеламин (2,4,6-*трис*-(1-азидинил-*сим*-триазин) (II). К 1 молю I медленно добавляют 3 моля конц. H_2SO_4, отгоняют воду в вакууме, к остатку прибавляют небольшой избыток 40%-ного NaOH и нагревают; после охлаждения смесь фильтруют и экстрагируют $CHCl_3$, р-ритель отгоняют

в вакууме. Прибавлением эфира выделяют 0,1 моля кристаллич. II, т. пл. 150° (разл.). В. Каратаев

29812 П. Получение **меламина.** **Окада, Накахара, Татибана** [Тоё коацу корё кабусики кайся]. Японск. пат. 4783, 3.08.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 6, 4241e (англ.)]

Расплавленную мочевину пропускают через нагретый змеевик (внутренний диам. 3 *мм*, длина 50 *м*) при 400° под давл. 400 *ат* с линейной скоростью 2,5—3 *м/сек*. Выход меламина 23,5%. Я. Данюшевский

29813 П. Получение **морфолона-3.** **Дитрих, Хёферман** (Verfahren zur Herstellung von 3-Morpholon. Dietrich Wilhelm, Höfermann Horst) [Chemische Werke Hüls A.-G.] Пат. ФРГ 956683, 24.01.57

Амид оксиэтоксиуксусной к-ты (I) нагревают при 150—350° и 10—150 *ати* (200—280° и 30—40 *ати*) желательно в присутствии 5—30% (10—20%) воды или водн. р-ра NH_3. I получают из лактона оксиэтоксиуксусной к-ты (II), синтезируемого дегидрированием диэтиленгликоля. Процесс может быть периодическим или непрерывным. Через нагретую до 270° трубку с внутренним диам. 12 *мм* (объем 1,2 *л*) непрерывно пропускают под давл. 35 *ати* плав I, содержащий 15% водн. NH_3. Перегонкой в вакууме отделяют головную фракцию II, который снова превращают в I. При времени пребывания 3 часа конверсия достигает 93%, а выход морфолона-3 85%. Приведено еще 2 аналогичных примера. В. Оноприенко

29814 П. Получение **5-хлор-1,2,4-тиодиазолов.** **Гёрделер, Грошопп, Шмидт (урожд. Зоммерлад), Шперлинг** (Verfahren zur Herstellung von 5-chlor-1,2,4-thiodiazolen. Goerdeler Joachim, Groschopp Heinz, Schmidt Ursula, geb. Sommerlad, Sperling Gerhard). Пат. ФРГ 960281, 21.03.57

3-замещенные 5-хлор-1,2,4-тиодиазолы общей ф-лы $\overline{AC=NSC(Cl)=N}$ (I) получают с выходом 50—70% р-цией Cl_3CSCl (II) с амидинами или алкил-S-изотиомочевинами (целесообразно в виде их солей) в р-рах или водн. эмульсиях, постепенно прибавляя щелочь. К смеси 47 *г* хлоргидрата (ХГ) ацетамидина, 500 *мл* CH_2Cl_2 и 83 *г* II при перемешивании и т-ре ниже —8° прибавляют по каплям р-р 100 *г* NaOH в 150 *мл* воды. NaCl отсасывают, слои разделяют, водн. слой экстрагируют CH_2Cl_2, органич. слои сушат над Na_2SO_4, р-ритель удаляют, остаток перегоняют при 45°/18 *мм*. Получают I (A — CH_3), т. кип. 51°/21 *мм*, т. пл. —18°, $n^{22,5}D$ 1,52075. Из ХГ пропионамидина аналогично получают I (A — C_2H_5), т. кип. 60°/17 *мм*, т. пл. —18°, $n^{24}D$ 1,5129; из ХГ бензамидина — I (A — C_6H_5), т. пл. 52°, т. кип. 115°/3 *мм*; из ХГ фенацетамидина — I (A — $C_6H_5CH_2$), т. пл. 4°, т. кип. 123°/3 *мм*, $n^{19}D$ 1,5904. К р-ру 69,5 *г* сульфата S-метилизотиомочевины в 300 *мл* воды добавляют 93 *г* II и немного эмульгатора, затем при перемешивании и охлаждении постепенно прибавляют р-р 80 *г* NaOH в 160 *мл* воды. После завершения р-ции прибавляют 20—30 *мл* 25%-ного р-ра NH_3 (для разрушения оставшегося II), смесь нейтрализуют и перегоняют с паром. Нижний слой отделяют, сушат и перегоняют в вакууме или кристаллизуют охлаждением и перекристаллизовывают из C_2H_5OH или петр. эфира. Выход I (A — CH_3S) 50—55%, т. кип. 98°/17 *мм*, т. пл. 30°. Из бромгидрата S-этилизотиомочевины получают I (A — C_2H_5S), т. кип. 116°/13 *мм*, т. пл. —44°, d^{20} 1,35. Получаемые 5-хлор-1,2,4-тиодиазолы содержат реакционноспособный галоид и являются полупродуктами для синтеза лекарственных в-в, красителей и добавок к вулканизаторам. В. Оноприенко

29815 П. **Получение 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола.** **Кшикалла, Полеман** (Verfahren zur Herstellung von 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol. Krzikalla Hans, Pohlemann Heinz) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 958650, 21.02.57

Гидразин (I) вводят в р-цию с ~2 молями CS_2 (II) при повышенной т-ре в присутствии ⩾3 *экв.* щелочи; полученный р-р подкисляют. В эмалированном сосуде смешивают 1800 ч. воды, 225 ч. NaOH и 83 ч. 90,2%-ного гидрата I, при 5—10° добавляют 240 ч. II в 250 ч. спирта. Перемешивают 30 мин. при 20° и 17 час. при 78—80°. Охлаждают и нейтрализуют 700 ч. конц. HCl. Продуванием N_2 удаляют H_2S, продукт отсасывают и промывают водой. Маточный р-р смешивают с 80 ч. конц. HCl и 200 ч. воды; после длительного стояния отделяют вновь выпавший продукт. Всего получают 206 ч. (93,5%) 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола, т. пл. 163° (разл.). Можно применять технич. щел. р-р, содержащий 1,9% I (d^{20} 1,234), полученный по пат. ФРГ 735321. Полученное в-во применяют как полупродукт для различных синтезов. К. Склобовский

См. также: Анализ органич. продуктов 28525. Уксусная к-та, анализ 28520. Карбоновые к-ты, синтез 28668, 28669. Виниловые эфиры, р-ции 28776, 28813. Цианацетилен, свойства, синтез 28672. Диэтиламинопропанол, синтез 29835. Кремнийорганич. соединения 28827—28846. Эфиры тиофосфорной к-ты, синтез 29981. Производные тиофосфорной к-ты, синтез, применение 29983. Гексафторбензол 28864. Фенол, нитрование 28708. *n*-нитрофенол, применение 29961. Бензойные к-ты, этерификация 28702. 2,4,5-Трихлорфеноксиуксусная к-та, применение 29973—29975. Салициловая к-та, растворимость 29857. Салициламид 29875. 5- и 3-нитродихлорбензойные к-ты 2874. Нафтолы, алкилирование, 28733. Пиридиновые основания, синтез 28786. Изоникотиновая к-та 29887. Замещ. пиразины 29890.

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

29816. **Исследования в области красителей для ацетатного шелка и синтетических волокон. I. 1,5- и 1,8-ациламиноксиантрахиноны.** **Егорова Л. М., Уфимцев В. Н., Ямпольская Е. С.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1650—1654

Исследованы спектры поглощения в УФ и видимой области, растворимость в этилацетате и красящая способность 1-ациламино-5- и 8-оксиантрахинонов — красителей для ацетатного шелка. Установлено, что с увеличением длины ацильного остатка резко падает красящая способность этих красителей по отношению к ацетатному шелку. Вопреки установившимся воззрениям, это понижение красящей способности не находится ни в какой связи с растворимостью этих красителей в этилацетате. 37 *г* 1-аминоантрахинон-8-сульфокислоты (в виде 40%-ной пасты K- или Na-соли), 85 *г* кристаллич. $Ba(OH)_2$ и 205 *мл* воды нагревают 6 час. в автоклаве при 160°/6 *ати*, осадок Ва-соли I (I — 1-амино-8-оксиантрахинон) фильтруют, замешивают с 400 *мл* воды и при кипячении подкисляют 700 *мл* разбав. (1 : 2) х. ч. HCl, фильтруют. промывают водой и кристаллизуют I из спирта, выход 57%, т. пл. 230—231,4°. Аналогично из 1-аминоантрахинон-5-сульфокислоты (6 час., 165°) получают 1-амино-5-оксиантрахинон, выход 80%, т. пл. 211,0—213,4° (из сп.). К суспензии 3,1 *г* I в 20,5 *мл* сухого пиридина в течение 10 мин. приливают 2,5 *г* CH_3COCl с повышением т-ры до 54—60°, перемешивают 1 час при 60°, разбавляют 20 *мл* CH_3OH, фильтруют и промывают

CH_3OH, получают 1-ацетиламино-8-оксиантрахинон, выход 95,5%, желтые иглы, т. пл. 228,2—228,6° (из смеси сп. + CH_3COOH), растворимость в этилацетате при 25° 0,122 *г*/100 *г* р-рителя. Аналогично получены следующие 1-ациламино-8-оксиантрахиноны (указаны ацил, выход в %, т. пл. в °С и растворимость в этилацетате при 25° в *г*/100 *г* р-рителя): пропионил, 58,3, 195,8—196,2, 0,784; бутирил, 78,0, 172,4—173,1, 0,887; валерил, 79,6, 143,5—145,0, 1,118; изовалерил, 53,4, 147,0—147,5, 1,539; капронил, 89,8, 140,5—141,5, 0,768; каприл, —, 136,5, 137,5, 0,354; и следующие 1-ациламино-5-оксиантрахиноны: ацетил, 92,1, 216,8—218,0, 0,225; пропионил, 67,4, 177,2—179,2, 0,934; бутирил, 76,4, 162—163,4, 1,480; валерил, 81,8, 120,0—121,5, 3,250; изовалерил, 82,0, 136,5—137,5, 5,830; капронил, 84,5, 118,0—119,6, 2,717; каприл, 82,0, 105,0—108,0, 2,261. Хорошей красящей способностью обладают лишь производные уксусной, пропионовой и масляной к-т, производные валериановой и изовалериановой к-т красят слабо, а капроновой и каприловой — не закрашивают или почти не закрашивают ацетатного шелка. Ациламинооксиантрахиноны обладают очень близкими спектрами поглощения с $\lambda_{макс}$ (в этилацетате) 410 *мμ* и величинами поглощения для 1,5-производных $\lg \varepsilon$ от 3,66 до 3,73 и для 1,8-производных $\lg \varepsilon$ от 3,63 до 3,69.

В. Уфимцев

29817. Синтез виолантрона из антрахинона. Матида, Утино, Араки, Кито (Machida Seishi, Uchino Norito, Araki Kinshiro, Kito Sukeharu), Bull. Fac. Text. Fibers Kyoto Univ. Industr. Arts and Text. Fibers, 1957, 2, № 1, 117—121 (англ.)

Исследованы условия синтеза виолантрона (I) из антрахинона (II) с целью получения чистого I с хорошими выходами. Смесь 1 *кг* H_2SO_4 66° Bé и 104 *г* II размешивают ~1 час до растворения, в течение ~ 3 час. прибавляют 1,5 моля Al-порошка при 25—35° и размешивают 2—3 часа при той же т-ре, выливают в 3 *л* воды, нагревают 1 час при 70—80° и фильтруют, полученный антрон (III) очищают обычным образом, промывают холодной водой и сушат при 80°, выход 99%, т. пл. 150—155°. К 600 *г* 82%-ной H_2SO_4 в течение ~ 1 часа при размешивании прибавляют 39 *г* III, затем 51 *г* глицерина, постепенно нагревают до 80°, в течение 2 час. с 80 до 120° и 3—5 час. при 120° (происходит выделение SO_2), охлаждают до 30° и выливают в 2 *л* воды, осадок отфильтровывают, промывают водой, кипятят 30—40 мин. с 600 *мл* 1%-ного р-ра NaOH, фильтруют, нагревают с 1 *л* воды, подкисленной HCl (к-той), фильтруют и промывают, выход бензантрона (IV) 67%, т. пл. 163—165°. Смесь 844 *г* H_2SO_4 66° Bé и 41,6 *г* II размешивают ~1 час до растворения, вносят при сильном размешивании в течение ~ 2 час. при 30—40° 13,2 *г* Al-порошка, размешивают еще 2 часа, прибавляют в течение 30 мин. смесь 51,2 *г* глицерина и 51,2 *мл* воды, постепенно нагревают до 120°, выдерживают при этой т-ре еще 3 часа, охлаждают до 20°, выливают в 2 *л* воды, отфильтровывают и очищают IV, выход 65%, т. пл. 162—165°. Аналогично из 30 *г* II, 30 *г* Fe-порошка, 30 *г* глицерина, при длительности прибавления Fe и глицерина 1,5 часа и длительности р-ции 2 часа при 130°, получают IV, выход 94%. В Ni-тигле сплавляют 80 *г* твердого KOH и 24,8 *г* фенола, нагревают в течение 1 часа до 220°, понемногу прибавляют IV и размешивают 1 час при 220°, по охлаждении выливают в 1,5 *л* горячей воды и в течение 2 час. продувают р-р воздухом, отфильтровывают I, нагревают 1 час с водой при 80—90°, фильтруют и повторяют эту очистку для удаления 2-оксибензантрона еще 3—5 раз; очищ. I нагревают с водой, подкисляют HCl (к-той), отфильтровывают и сушат при 80°, выход 89%.

В. Уфимцев

29818. Переокисленные материалы в пищевом красителе FD и C синем № 1. Лири, Шрамм (Overoxidized material in FD and C Blue No. 1. Leary G. E., Schramm A. T.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1957, 40, № 2, 589—592 (англ.)

Описан метод определения кол-ва переокисленных примесей в пищевом красителе FD и C синем № 1, обладающих низкой красящей силой по сравнению с красителем. Метод основан на хроматографич. абсорбции примесей на Al_2O_3 и вымывании из них основной части красителя 80%-ным CH_3OH. Примеси обладают ~1/18 красящей силы и 1/2 восстанавливающей способности (при титровании $TiCl_3$) по сравнению с чистым красителем.

В. Уфимцев

29819 П. Способ получения нерастворимых в воде моноазокрасителей. Таубе (Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Monoazofarbstoffen. Taube Karl) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 952017, 8.11.56

Нерастворимые в воде моноазокрасители (МА) получают диазотированием 2-амино-4-метил-5-циантиазола (I) и последующим сочетанием с производными анилина, способными к азосочетанию и не содержащими карбоксильных или сульфогрупп. МА пригодны для крашения ацетилцеллюлозных (АЦ) и синтетич. волокон, а также лаков и пластмасс, в яркие светопрочные цвета. 2,78 *г* I при сильном охлаждении диазотируют в 50 *мл* H_2SO_4 40° Bé, диазораствор вливают в р-р 3,67 *г* N,N-ди-(β-оксиэтил)-*м*-толуидина (II) в 25 *мл* 50%-ной CH_3COOH и смесь выливают в 1000 *мл* лед. воды (сочетание происходит тотчас), выделяют и кристаллизуют из CH_3OH краситель I → II, окрашивающий АЦ и полиамидные волокна в яркий фиолетовый цвет. При сочетании диазораствора из 2,78 *г* I с суспензией, полученной растворением 3,26 *г* N,N-диэтил-*м*-толуидина в 50 *мл* CH_3COOH и выливанием р-ра в 1000 *мл* лед. воды, получают фиолетовый МА, а при аналогичном сочетании с 3,84 *г* N,N-диэтил-*м*-фенетидина — красно-фиолетовый МА. В. У.

29820 П. Способ получения нерастворимых в воде моноазокрасителей. Хагеллох, Раб (Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Monoazofarbstoffen. Hagelloch Günter, Raab Hans) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 963457, 9.05.57

Нерастворимые в воде моноазокрасители (МА) получают диазотированием ароматич. аминов, содержащих ≥1 отрицательный заместитель, и последующим сочетанием с ароматич. аминами общей ф-лы C_6H_5N-(Y)CH_2CH_2NHCOR (Y — алкил; R — H, алкил, оксиалкил или алкоксил; бензольное ядро может содержать еще и другие заместители), сочетающимися в пара-положении к третичной аминогруппе; составляющие не должны содержать групп, способствующих растворению в воде. МА пригодны для крашения простых и сложных эфиров целлюлозы, напр. ацетилцеллюлозы и полиамидных волокон, в яркие алодо синевато-красных цветов, обладающих хорошими прочностями к свету и мокрым обработкам. 22 ч. N-метил-N-(β-аминоэтил)-анилина (I; т. кип. 128—131°/11 *мм*) нагревают несколько часов при 95—100° с 34 ч. HCOOH, полученный р-р прибавляют к смеси 1000 ч. воды, 500 ч. льда и 0,5 ч. эмульгатора (напр. описанного в примере 1 пат. ФРГ 824949) и затем с прибавлением Na-ацетата до исчезновения минерально-кислой р-ции сочетают с диазораствором, полученным из 25 ч. 2-хлор-4-нитроанилина (II); по окончании сочетания выделяют синевато-красный МА. 24 ч. N-этил-N-(β-аминоэтил)-анилина (т. кип. 192—195°/15 *мм*) смешивают с 12 ч. гликолькарбоната и нагревают при 70—80° до исчезновения первичного амина; коричневую массу, состоящую в основном из

N-этил-N-(карбо-β-оксиэтоксиаминоэтил)-анилина, растворяют в лед. CH_3COOH и выливают в смесь 1500 ч. воды, 50 ч. льда и 0,5 ч. эмульгатора, а затем аналогично сочетают с диазораствором из 25 ч. II, получают МА, окрашивающий в красноватый бордо цвет. Аналогично получают следующие МА (указаны азосоставляющая и цвет окраски красителем): 30,5 ч. $C_6H_5N(CH_3)CH_2CH_2NHCOCH_2OH$ (получен из I и гликолида), синевато-красный; 38,6 ч. 1-[N-этил-N-(γ-окси-*н*-бутириламиноэтил)-амино]-3-метилбензола (получен из 1-(N-этил-N-β-аминоэтиламино)-3-метилбензола, т. кип. 145—148°/13 *мм*, и γ-бутиролактона), красно-фиолетовый. В. Уфимцев

29821 П. Способ получения нерастворимых в воде моноазокрасителей. Мюллер, Децнер, Граман, Бехларс (Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Monoazofarbstoffen. Müller Gerd, Detzner Herbert, Grahmann Hartmut, Bechlars Franz) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 963458, 9.05.57

Нерастворимые в воде моноазокрасители (МА) получают диазотированием 2-нитро-4-ацетиламиноанилинов, которые могут содержать в ядре галоид, алкоксил или еще другие нитрогруппы, и последующим сочетанием непосредственно или на субстрате с ариламидами I (I — 2,3-оксинафтойная к-та). МА обладают хорошими светопрочностью и растворимостью в органич. р-рителях и пригодны для окраски лаков, масляных покрытий, типографской и пигментной печати и для крашения прядильных и пластич. масс. 19,5 ч. 2-нитро-4-ацетиламиноанилина (II) диазотируют, прибавляют CH_3COOH и алкилсульфонат, при размешивании приливают р-р 32,2 ч. *о*-анизидида I в разб. р-ре NaOH и нагревают для окончания сочетания до 40°, отфильтровывают и промывают краситель, окрашивающий в темно-коричневый цвет. Приведены примеры получения следующих МА (указаны диазо- и азосоставляющие и цвет МА): II, 2-4-диметокси-5-хлоранилид I, красно-коричневый; 2-нитро-4-ацетиламино-5-хлоранилин, *о*-толуидид I, красно-коричневый; 2-нитро-4-ацетиламино-5-метоксианилин, *о*-толуидид I, темно-коричневый. В. Уфимцев

29822 П. Способ получения нерастворимых в воде моноазокрасителей. Круккенберг (Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Monoazofarbstoffen. Kruckenberg Winfried) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 953548, 6.12.56. Доп. к пат. ФРГ 928902 (РЖХим, 1958, 5547)

Нерастворимые в воде моноазокрасители получают диазотированием цtrананилинов, которые могут содержать в ядре алкил и (или) галоид, и последующим сочетанием с аминами бензольного ряда, сочетающимися в пара-положение к аминогруппе, у которых атом Н аминогруппы может быть замещен алкилом или оксиалкилом, причем оксиалкил может быть замкнут в кольцо с атомом С ядра, после чего получаемые красители можно ацилировать. Моноазокрасители окрашивают ацетилцеллюлозные (АЦ) и полиамидные (ПА) волокна в яркие, оранжевые до синих цвета, прочные к свету и мокрым обработкам. Получаемые окраски на АЦ и ПА одинакового или почти одинакового тона и обладают аналогичной светопрочностью. Р-р 15,3 вес. ч. 2-циан-5-хлоранилина (I) в 50 вес. ч. конц. HCl при хорошем размешивании и охлаждении диазотируют 35 вес. ч. 20%-вого р-ра $NaNO_2$, профильтрованный диазораствор нейтрализуют до слабокислой р-ции на конго, смешивают с р-ром 15,1 вес. ч. N-оксиэтил-*м*-толуидина (II) в разб. HCl; сочетание заканчивают прибавлением Na-ацетата и отфильтровывают краситель, окрашивающий после перевода в дисперсную форму АЦ и ПА в сильно красноватый оранжевый цвет. Краситель I → II кипятят ~30 мин. с избытком $(CH_3CO)_2O$, отгоняют CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$ в вакууме и обработкой остатка водой выделяют краситель, окрашивающий АЦ и ПА в оранжевый цвет. Аналогично получают следующие красители (приведены состав красителя и цвет окраски на АЦ и ПА; окраска на ПА отмечена в скобках в случае отличия ее от окраски АЦ): 3-хлор-4-цrананилин (III) → II, сильно красноватый оранжевый (алый); III → II с последующим ацетилированием, сильно красноватый оранжевый: III → *м*-толуидин, оранжевый; III → N-этил-*м*-толуидин, оранжевый; III → 2,5-диметиланилин (IV), оранжевый; I → N-оксиэтиланилин, желтовато-оранжевый; I → N-бутил-*м*-толуидин, оранжевый; I → IV желтовато-оранжевый; I → 2-метил-5-этоксианилин, оранжевый. В. Уфимцев

29823 П. Металлизуемые и металлсодержащие азокрасители, способ их получения и применения. Валь, Ле-Бри (Nouveaux colorants azoïques métallisableset métallifères, leurs procédés de préparation et leurs applications. Wahl Henri, Le Bris Marie—Thérèse) [Cie Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1115086, 19.04.56

Азокрасители общей ф-лы (I) (X — S, Se или группа = N-алкил; Y — алкил или аралкил, *Z* — окси-или карбоксильная группа, находящаяся в ортоположении к азогруппе; R — арил; R′ — H или остаток — N = N — — арил; бензольное ядро A может содержать другие

(I)

заместители) получают непосредственно или на волокне сочетанием 1 моля диазотированного *о*-аминофенола или ароматич. *о*-аминокарбоновой к-ты с 1 молем четвертичной соли 2-метилбензтиазола, 2-метилбензселеназола, 2-метил-3-алкилбензимидазола или их производных. Полученный моноазокраситель, который в случае необходимости сочетают со вторым молем диазосоединения, переводят непосредственно или на волокне в металлич. комплекс. Первое сочетание проводят в слабощел., пиридиновой, аммиачной или содовой среде, второе — в сильнощел. среде, напр. в р-ре едкой щелочи. I пригодны для крашения шерстяных волокон (ШВ) из кислой ванны с предварительной или последующей обработкой волокна или окрашенной ткани солями Fe, Ni, Cu, Co или Cr; металлич. комплексы I — для крашения животных волокон из нейтр. ванны; I, не содержащие сульфогрупп — для крашения ацетилцеллюлозных волокон (АЦ). 109 ч. *о*-аминофенола (II) диазотируют и приливают к р-ру 275 ч. сульфата 1,2-диметилбензтиазолия (III) в 600 ч. воды, понижают кислотность прибавлением Na-ацетата и выливают смесь в 280 ч. NH_4OH; полученный азокраситель II → III, т. пл. 191 — 191,5° [из пиридина (IV)], окрашивает АЦ в оранжево-красный цвет, водн. р-р его хлоргидрата окрашивает ШВ в желто-оранжевый цвет, хромированную шерсть — в фиолетовый; протравленные Cr хлопковые волокна — в фиолетовый, а протравленные Fe — коричневый. Приведены примеры получения следующих красителей (указаны состав красителя, т-ра плавления в °C и р-ритель для кристаллизации): 4-нитро-2-аминофенол → III, 250, IV; 5-нитро-2-аминофенол → III, 243,5, IV; 2-аминофенол-4-сульфамид (V) → III, 248, —; антраниловая к-та (VI) → III, 253, CH_3NO_2; 2-аминофенол-4-сульфокислота (VII) → III, —, —; II → метилсульфат 1,2-диметилбензтиазолия (VIII) ← II, 262, IV или CH_3NO_2; II → III ← *п*-хлоранилин, 246, IV или CH_3NO_2; VI ← ← III ← *п*-нитроанилин, 273, —; VI → III ← *п*-хлоранилин, 250,5, —; V → III ← *п*-нитроанилин, 277,5, IV; II → III ← VI, 215 — 216, —; VII → VIII ← VII, —, —. Нагревают 55 ч. салициловой к-ты, 80 ч. кристаллич. $Cr(NO_3)_3$ и NaOH в кол-ве, достаточном для получения

pH 10,6—10,8. 431 вес. ч. красителя **V → VIII ← V** кипятят 1,5 часа с приготовленным р-ром NaCr-салицилата, взятым в кол-ве, соответствующем 14,4 вес. ч. Cr, 2000 объемн. ч. воды и 600 объемн. ч. конц. р-ра NaOH, полученный Cr-комплекс **V → VIII ← V** осаждают подкислением HCl (к-той) или CH_3COOH и высаливанием NaCl, комплекс окрашивает ШВ из нейтр. ванны в интенсивный зеленовато-оливковый цвет с очень хорошей светопрочностью. В. Уфимцев

29824 П. **Способ получения дисазокрасителей. Таубе** (Verfahren zur Herstellung von Disazofarbstoffen. Taube Carl) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 963459, 9.05.57

Дисазокрасители (ДА) получают бисдиазотированием 1 моля 4,4′-диаминодифенил-3,3′-дикарбоновой к-ты (I) и последующим сочетанием с 1 молем 1-арил-3-метил-5-аминопиразола (II) или его карбоновой или сульфокислоты и с 1 молем 2-амино-8-нафтол-6-сульфокислоты или ее N-алкил- или N-арилпроизводного. ДА пригодны для крашения волокон хлопка или регенерированной целлюлозы; окраски при последующей обработке Cu-солями приобретают прочность к свету и мокрым обработкам. 27,2 *г* **I** в 500 *мл* воды при 0° бисдиазотируют 13,8 *г* $NaNO_2$ и 55 *мл* техн. HCl, к бисдиазораствору приливают водн. суспензию 30,3 *г* 1-(8′-сульфонафтил-2′)-3-метил-5-аминопиразола и смесь устанавливают прибавлением $NaHCO_3$ на pH 8—9. По окончании сочетания отфильтровывают диазомоноазосоединение и в течение 12 час. при 0° сочетают с р-ром 31,5 *г* 2-фениламино-8-нафтол-6-сульфокислоты и 50 *г* соды в 1000 *мл* воды, затем нагревают до 50° и выделяют ДА, окрашивающий в темно-коричневый цвет. Приведен пример получения аналогичного ДА состава **II ← I** → 2-(4′-амино-3′-сульфодифениламино)-8-нафтол-6-сульфокислоты, окрашивающего в красно-коричневый цвет. В. Уфимцев

29825 П. **Способ получения коричневого тетракисазокрасителя и его металлических комплексов. Гёбель, Глитенберг** (Verfahren zur Herstellung eines braunen Tetrakisazofarbstoffs bzw. von dessen Metallkomplexverbindungen. Goebel Hermann, Glietenberg Eugen) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 951949, 8.11.56

Коричневый тетракисазокраситель (**I**) получают диазотированием 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислоты (II), сочетанием в щел. среде с резорцином (**III**) и последующим сочетанием моноазокрасителя **II → III** в слабо-щел. среде с диазотированным 4,6-динитро-2-аминофенолом (IV) с применением исходных составляющих в молярных соотношениях. Дисазокраситель **II → III ← IV** сочетают в слабокислой среде с двойным молярным кол-вом диазотированного *n*-нитроанилина (V) и в случае необходимости полученный **I** обрабатывают металлотдающими реагентами. Диазотируют 341 ч. **II** и в содовой среде сочетают со 110 ч. **III**, а затем с диазосоединением из 220 ч. **IV**, по окончании сочетания избыток щелочи при 10° снимают до нейтр. р-ции на конго и приливают осветленный диазораствор из 276 ч. **V** и по окончании сочетания высаливают **I**, окрашивающий кожу, обработанную хромовыми, растительными или синтетич. дубителями, в интенсивный коричневый цвет. Окраски обладают очень хорошими прочностями к к-там, CH_2O, р-рителям, свету и жесткой воде. **I** при превращении в Fe-комплекс приобретает очень хорошую прочность к мокрым обработкам. Приведен пример получения **I** по видоизмененному способу, а именно; сначала 1 моль диазотированного **V** сочетают в щел. или уксуснокислой среде с 1 молем **II**. В. Уфимцев

29826 П. **Улучшенный способ получения метилового фиолетового. Йокояма** Японск. пат. 889,11.02.56 Доп. к японск. пат. 3087, 1952.

Улучшение описанного в указанном патенте, способа заключается в том, что метиловый фиолетовый (I), полученный окислением диметиланилина в фенольном р-ре, обрабатывают HCl (к-той) и разделяют на 2 слоя; содержащийся в верхнем слое **I** переводят в основание и выделяют по обычному способу с одновременной регенерацией фенола. 17,4 *кг* NaCl, 5 *кг* Cu-сульфата и 1,3 *кг* Cu_2Cl_2 растворяют в 53 *кг* кипящей воды, прибавляют 10 *кг* диметиланилина, 4 *кг* фенола и 0,37 *кг* CH_3COOH, при перемешивании прибавляют 3 *кг* $NaClO_3$ и нагревают 9 час. при 65—75°, прибавляют еще 8 *кг* фенола и 10 *кг* конц. HCl, перемешивают 1 час и оставляют стоять, причем реакционная масса разделяется на 2 слоя. Верхний слой отделяют и передают на 100 *кг* насыщ. водн. р-ра NaCl, для перевода **I** в основание при 20° и перемешивании прибавляют 21 *кг* 40%-ного водн. NaOH, перемешивают еще 3 часа, нагревают до 60°, разбавляют 50 *кг* насыщ. р-ра NaCl, фильтруют и промывают осадок насыщ. р-ром NaCl. Фильтрат и промывные воды соединяют, подкисляют HCl (к-той) до кислой р-ции и после 16 час. отстаивания выделяют (10,9 *кг* фенола. Осадок обрабатывают р-ром 1,7 *кг* Na_2S, фильтруют, промывают водой до исчезновения щел. р-ции, обрабатывают 2 часа при кипении чистой водой, содержащей 2,4 *кг* H_2SO_4, прибавлением щелочи нейтрализуют избыток к-ты, фильтруют и из фильтрата прибавлением NaCl высаливают хлоргидрат **I**, отфильтровывают и сушат, получают 11,71 *кг* хлоргидрата **I**, содержащего 0,3% нерастворимого остатка и 9,9% воды. К р-ру 17,4 *кг* NaCl, 5 *кг* Cu-сульфата и 1,3 *кг* Cu_2Cl_2 в 53 *кг* кипящей воды, 10 *кг* диметиланилина, 12 *кг* фенола и 0,37 *кг* CH_3COOH при перемешивании прибавляют 3,5 *кг* $KClO_3$, перемешивают 9 час. при 65—70°, прибавляют 10 *кг* конц. HCl, перемешивают 1 час., после 16 час. отстаивания разделяют на 2 слоя, аналогичной переработкой верхнего слоя выделяют 11,6 *кг* хлоргидрата **I** и регенерируют 10,6 *кг* фенола. С. Петрова

29827 П. **Способ получения тонкодисперсных пигментных красителей диоксазинового ряда. Зедльмайр** (Verfahren zur Herstellung feinverteilter Pigmentfarbstoffe der Dioxazinreihe. Sedlmayr Robert) [Farbwerke Hoechst A.-G.]. Пат. ФРГ 946560, 2.08.56

Названные красители получают обработкой их в присутствии или в отсутствие органич. р-рителей при обыкновенной или повышенной т-ре $Cl_2CHCOOH$ или ароматич. сульфокислотами и последующим выделением полученных тонкодисперсных продуктов из р-ров или суспензий. 1) 20 вес. ч. диоксазинового красителя (I), полученного по герм. пат. 517194 из 2 молей 3-амино-N-этилкарбазола и 1 моля хлоранила, размешивают 3 часа при 60—70° в 150 вес. ч. безводн. $C_6H_5NO_2$, по охлаждении до 20° суспензию смешивают с 20 вес. ч. *м*-нитробензолсульфокислоты. Когда проба под микроскопом покажет, что темные кристаллич. иглы исчезли и видны только синие сфероиды, жидкую суспензию при размешивании выливают в 750 объемн. ч. спирта и отфильтровывают, отмывают $C_6H_5NO_2$ спиртом, промывают дальше до нейтр. р-ции и сушат в вакууме, получают фиолетовый порошок (в противоположность бронзирующему зеленым исходному материалу). 2) 30 вес. ч. диоксазинового красителя из 2-нафтиламина и хлоранила размалывают в шаровой мельнице с 10—15-кратным кол-вом ксилолсульфокислоты при 20° до исчезновения кристаллич. игл; содержимое мельницы выгружают в 10-кратное кол-во кипящей воды, отфильтровывают горячим, промывают до нейтр. р-ции и сушат, получают красно-фиолетовый пигмент. 3) 20 вес. ч. **I** вносят в 240 вес. ч. ксилолсульфокислоты при 60—70° и размешивают 1—2 часа при этой т-ре, суспензию вно-

сят в 2000 объемн. ч. кипящей воды, кипятят 15 мин., отфильтровывают горячим, промывают до нейтр. р-ции и сушат, получают фиолетовый порошок, лучшего качества по сравнению с описанным в 1. 5 вес. ч. диоксазинового красителя, полученного по герм. пат. 606672 из 3-аминопирена и хлоранила, вносят в течение 30 мин. в 100 вес. ч. $Cl_2CHCOOH$, нагревают 8 час. при 80—90° до растворения, выливают в течение 15 мин. при хорошем размешивании в 1300 объемн. ч. кипящей воды, размешивают ~10 мин., отфильтровывают горячим, промывают кипящей водой до нейтр. р-ции и сушат в вакууме, получают фиолетовый пигмент. Получаемые пигменты вследствие их высокой светопрочности особенно пригодны для подцветки фталоцианиновых пигментов (для изменения их зеленоватого оттенка в красноватый).

В. Уфимцев

29828 П. Полиметиновые красители для синтетических волокон. К а р т и н о с, Н о р м и н г т о н (Polymethine dyes for synthetic fibers. K a r t i n o s Nicholas J., N o r m i n g t o n James B.) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2766233, 9.10.56

Полиметиновые красители (ПК) общих ф-л *n*-[R^2 (R^1)-C = CH] — C_6H_4 — NR — C_6H_4 — [CH = C(R^1) R^2]-*n*, *n*-[R^3C = N — N (R^4) —CO—C=CH] — C_6H_4—NR — C_6H_4— —[CH = C — CO — N (R^4) — N=CR^3]-*n* или *n*-[R^2(R^1) C= =CH] — C_6H_4 — N(CH_2CH_2)$_2$ N—C_6H_4—[CH — C (R′) R^2]-*n* (R — низший алкил, фенил, — C_6H_4 — [CH = C (R^1) R^2]-*n* или — C_6H_4 — [CH = C — CO — N (R^4) — N = C (R^3); R^1 — ацетил, циан или карбалкоксил, в котором алкил есть низший алкил; R^2 — ацетил, карбалкоксил, карбамидная, диалкилкарбамидная или N-оксиалкилкарбамидная группа, в которых алкил есть низший алкил, карбохлорэтоксил, карбо-(оксиэтоксил), цианкарбэтоксил, *n*-толилсульфон, бензил или тетрагидрофурфурил; R^3 — метил, карбоксил или карбэтоксил; R^4 — H, фенил, хлорфенил или сульфамидофенил) получают конденсацией замещ. *n*, *n*′-иминодиарилдиальдегидов с соединениями, содержащими активную метиленовую группу, в присутствии щел. или кислых конденсирующих средств. ПК обладают высокой красящей силой, очень хорошими прочностями к свету, мокрым обработкам и возгонке и пригодны для крашения синтетич. волокон, напр. ацетатного шелка, найлона, дакрона (полиэфирного волокна из терефталевой к-ты и этиленгликоля) и динеля (сополимера акрилонитрила и винилхлорида), а также в качестве флуоресцирующих пигментов и оптически-отбеливающих средств. Смесь 12 *г* N-метил-*n*,*n*′-иминодибензальдегида (I), 13 *г* $CNCH_2COOC_2H_5$ (II), 50 *мл* изопропилового спирта (III) и 5 капель пиперидина (IV) кипятят при размешивании 1 час, по охлаждении выделяют оранжевый ПК ф-лы CH_3N<{ — C_6H_4 — CH = C(CN) $COOC_2H_5$-*n*}$_2$, выход 81%, т. пл. 120 — 121°. Аналогично из 12 *г* I, 16 *г* $NCCH_2COOCH_2CH_2CN$, 50 *мл* III и 5 капель IV (1 час) получают ПК ф-лы CH_3N<{— —C_6H_4—[CH= C (CN) $COOCH_2$ = CH_2CN]-*n*}$_2$, выход 99%, т. пл. 134 — 136°; из 12 *г* I, 18 *г* 1-фенил-3-метилпиразолона-5 (V), 50 *мл* III и 5 капель IV (1 час) — ПК ф-лы CH_3N<{—C_6H_4—[CH=C—CO—N (C_6H_5)—N=C (CH_3)]-*n*}$_2$, выход 95%, т. пл. 139 — 143°; из 12 *г* I, 13 *г* $C_6H_5CH_2CN$, 50 *мл* CH_3OH и 0,01 *г* CH_3ONa (4 часа) — ПК ф-лы CH_3N<{— C_6H_4 — [CH = C (CN) — $CH_2C_6H_5$]-*n*}$_2$, т. пл. 131 — 142°; из 12 *г* I, 17 *г* тетрагидрофурфурилцианацетата, 50 *мл* III и 5 капель IV (30 мин.) — ПК ф-лы CH_3N<{—C_6H_4—[CH=C(CN)—CH_2—$CHCH_2CH_2CH_2O$]-*n*}$_2$, выход 100%, т. пл. 102 — 108°; из 12 *г* I, 20 *г* цианметил-(*n*-толил)-сульфона, 50 *мл* III и 5 капель IV (30 мин.) — ПК ф-лы CH_3N<{— C_6H_4 — [CH = C (CN) — — SO_2 — $C_6H_4CH_3$-*n*′]-*n*}$_2$, выход 54%, т. пл. 140 — 144°; из 14,7 *г* N, N′-ди-(*n*, *n*′-ди-формилфенил)-пиперазина 24 *г* II, 100 *мл* III и 5 капель IV (3 часа) — 19 *г* ПК ф-лы X — N (CH_2CH_2)$_2$ N — X, где X есть — C_6H_4 — — [CH = C (CN) $COOC_2H_5$]-*n*, т. пл. > 250°; из 11 *г* три-(*n*, *n*′, *n*″-формилфенил)-амина (VI), 11 *г* II, 50 *мл* C_2H_5OH и 5 капель IV (1 час) — ПК ф-лы N<{— C_6H_4— —[CH=C (CN) $COOC_2H_5$]-*n*}$_3$, выход 30%, т. пл. 148—160°; из 6,6 *г* VI, 10,8 *г* V, 25 *мл* C_2H_5OH и 5 капель IV (30 мин.) — ПК ф-лы N<{ — C_6H_4 — [CH = = C — CO — N (C_6H_5) — N = C (CH_3)]-*n*}$_3$, выход 96%, т. пл. 172 — 180°.

В. Уфимцев

29829 П. Металлсодержащие фталоцианины. С и н а б э, Я г и, К у в а б а р а [Сумитомо кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 842, 18.02.54

45 ч. *о*-$C_6H_4(CO)_2O$,120 ч. мочевины 6,2 ч. Zn-пыли, 18 ч. $TiCl_4$ и 3 ч. H_3BO_3 в 250 ч. $C_6H_5NO_2$ нагревают 3 часа при 190—200°, образовавшийся продукт извлекают 5%-ной дымящейся H_2SO_4, выливают на лед, осадок отфильтровывают и промывают водой; получают 10 ч. Zn-фталоцианина (20,9%).

Э. Тукачинская

29830 П. Приготовление выпускных форм хиноидных соединений, способных к образованию куба. Б р у й а р (Conditioning of vattable quinoidic compounds. B r o u i l l a r d Robert E.) [General Anilino & Film Corp.]. Пат. США 2766244, 9.10.56

Выпускные тонкодисперсные формы кубовых красителей готовят размолом (с разминанием), с применением в основном режущих усилий, тестообразных смесей 1 ч. нерастворимого в воде, образующего куб, хиноидного соединения с 0,5—4 ч. сильной, неокисляющей и нереакционной в условиях размола, к-ты 68—100%-ной конц-ии и последующим разбавлением размолотой смеси водой. В качестве к-ты применяют H_2SO_4, $ClCH_2COOH$, H_3PO_4, $ClSO_3H$ или низшую алкилсульфокислоту; в качестве хиноидного соединения — ациламиноантрахиноны, антантроны, антрахинонакридоны, антрахинонazины, антрахиноноксазолы, антрахинонтиазолы, дибензантроны, антрахинонкарбазолы, дипиразолантроны, многоядерные пери-ди- и -тетракарбоксимиды и -имидазолы, флавантроны, пирантроны, пиренхиноны и антрахинонтиоксантоны. В частности патентуется применение способа к смесям: а) алголевого желтого WG и 80%-ной H_2SO_4 в соотношении 1 : 2; б) бензо-[1,2-*c*, 4,5-*c*′]-диакридин-6,9,15,18-(5H,14H)-тетрона и 96%-ной H_2SO_4 (1 : 1); в) 1,2,5,6-антрахинон-С-дифенилдитиазола и 70%-ной H_2SO_4 (1 : 3); г) индантрена темно-синего BO и 100%-ной H_2SO_4 (1 : 1,5); д) 4,4′-дибензоиламино-1,1′-диантримидкарбазола и 100%-ной H_2SO_4 (1 : 1,5). Практически размол проводят при 20—50° в течение от 5 мин. до 5 час. или более в аппаратах Вернера Пфлейдерера. Приведены данные об условиях приготовления выпускных форм (размол и разбавление водой) 66 кубовых красителей с длительностью размола от 15 до 60 мин.

В. Уфимцев

См. также: Восстановление красителей 28521. Азацианиновые 28801. Цианиновые 28818. Азокрасители 28853. Исслед. красителя красной капусты 28999. Очистка ализарина 29796

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

29831. **Некоторые сведения о химико-фармацевтической промышленности Чехословакии. Тунис Я., Сорочинская В. Ф.**, Мед. пром-сть СССР, 1957, № 3, 61—62

Краткие сведения об организации хим.-фармацевтич. пром-сти после национализации, контроле фармацевтич. товаров, номенклатуре отечественных лекарственных препаратов, экспорте и импорте лекарственного сырья и готовых препаратов, о работах фармацевтич. и биохимич. ин-тов, ин-тов иммунологии и антибиотиков, об оригинальных препаратах и постановке аптечного дела в Чехословакии. Н. Эвергетова

29832. **Тара для лекарств. Фукая** Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, 6, № 11, 8—9 (японск.)

Описаны полиэтиленовые склянки, листы, обкладки и мешочки, их свойства и преимущества. Приведены результаты испытаний полиэтиленовых склянок для хранения заведомо агрессивных в-в: 47—73%-ной HF, 33%-ной H_2SiF_6 и 40%-ной HBF_4. С. Петрова

29833. **Вода для фармацевтических целей. Сондерс, Шоттон** (Water for pharmaceutical purposes. Saunders L., Shotton E.), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1957, 30, № 5, 497—500. Discuss., 500—504, 512 (англ.)

См. также РЖХим, 1957, 58778 А. Травин

29834. **Радиоактивный йод в фармацевтических исследованиях. Кристиан** (Radioactive iodine in pharmaceutical science. Christian John E.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient., Ed., 1956, 45, № 7, 500—507 (англ.)

Актуальность применения радиоактивного йода (РИ) определяется существенной ролью и малыми кол-вами J. в нормальном обмене в-в человека и животных, концентрированием J или содержащих J соединений в некоторых тканях тела, позволяющим широкое диагностич. и терапевтич. применение, высокой чувствительностью метода (качеств. можно определить 10^{-16} *г*, колич. 10^{-14} *г*) недоступной для хим. исследований, и возможностью определять и измерять γ-излучения из РИ на расстояниях, допускающих измерения вне тела человека и животных. Из 20 известных изотопов J наиболее пригодным для указанных целей является РИ-131 с периодом полураспада 8,1 суток (β-, γ-распад), применяемый без носителя и чрезвычайно дешевый. Описано применение ГИ в фармацевтич. исследованиях в качестве меченого атома и аналитич. реактива: исследование скорости поглощения кровью и щитовидной железой иона J из таблеток, помещенных под языком; относительное поглощение кожей ионов J из оснований мазей различного состава и скорость поглощения РИ ректой из супозиторий; влияние местноприменяемой гиалуронидазы на проницаемость иона J через кожу; проницаемость перепонки лягушки для ионов J и влияние вяжущих средств на проницаемость (обнаружено, что вяжущие в-ва повышают проницаемость); задерживание различных в-в при накожном применении и влияние прибавления полярных и неполярных растворимых в-в в гидрофильные и липофильные основания на задерживание; накопление J в молоке кормящих матерей при лечении препаратами J. В области анализа исследовано точное определение микроколичеств в сложных смесях; определение 10 γ Ag при осаждении AgJ с помощью NaJ, содержащего РИ на $Fe(OH)_3$; определение малых кол-в восстановленного Ag в слоях фотоэмульсий различной плотности; определение иодированного инсулина с точностью 10^{-9} *г*; измерение кол-ва J, связанного белком сыворотки для диагностики деятельности щитовидной железы; определение неизвестных эквивалентных весов соединений с некоторыми функциональными группами, напр., спиртов, аминов и к-т, путем образования производных с комплексом *п*-йодбензоилхлорида с РИ; определение аминокислот, применяя *п*-йодфенилсульфонилхлорид, меченный РИ; колич. определение аминокислот в белковых гидролизатах; в. анализе амфетамина; использование для бомбардировки элемента, которому желают сообщить радиоактивные свойства с целью его последующего определения, причем последний способ, по-видимому, можно использовать для определения следов токсичных в-в в фармацевтич. препаратах. Ю. Вендельштейн

29835. **Получение диметиламинопропанола из этиленциангидрина. Гортинская Т. В., Савицкая Н. В., Самоловова В. Г., Цизин Ю. С., Щукина М. Н.**, Мед. пром-сть СССР, 1957, № 4, 23—25

Описан синтез 3-диметиламинопропанола (I) каталитич. восстановлением этиленциангидрина (II) и последующим метилированием 3-аминопропанола (III): 100 *г* 97%-ного II, т. кип. 100—115°/15 *мм*, 250 *мл* 15%-ного спирт. р-ра NH_3 и 25 *г* Ni-пасты гидрируют 3—3,5 часа при 95—100° и 20—25 *ат*, фильтруют, катализатор промывают спиртом, спирт отгоняют, остаток (III, 90—95 *г* ~800% теоретич. считая на 100%-ный продукт) прибавляют при 20—30° к 215 *мл* 85%-ной HCOOH, добавляют 215 *мл* 38—40%-ного формалина, нагревают на кипящей водяной бане при перемешивании 20 час., охлаждают, прибавляют 450 *мл* 40%-ной щелочи, экстрагируют 80 *мл* бзл., сушат бензольный р-р, отгоняют р-ритель, остаток перегоняют в вакууме, собирая 85—90 *г* фракции с т. кип. 97—100°, получают 98,5%-ный I с выходом 59—62% теоретич. на 100%-ный II. Н. Эвергетова

29836. **Предложения для дополнения к 6 Германской Фармакопее. Сообщение III. Производные барбитуровой кислоты. Пётке Геберт, Грезер, Вигерт** (Vorschläge zum Nachtrag für das DAB 6. 3. Mitteilung.Barbitursäurederivate. Poethke W., Gebert P., Gräser H., Wigert R.), Pharmazie, 1956, 11, № 6, 365—373 (нем.)

Предложен новый текст фармакопейных статей для фанодорма, Са-фанодорма, эвипана, Na-эвипана и ноктала. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 41496. А. Травин

29837. **Научные публикации по наркотическим средствам.**— (Bibliography. Scientific publications on narcotic drugs for 1954.—), Bull Narcotic, 1955, 7, № 2, 32—44 (англ.)

Библиография за 1954 год.

29838. **Получение и антитуберкулостатическое действие хлорацетильных производных изоникотиноилгидразина и производных 2,6-диаминоизоникотиновой кислоты. Гао И-шэн, Вэн Цзунь-яо, Лу Шунь-син** (Kao Yee-sheng, Owen Tsung-yao, Lon Shuen-hsing) Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1956, 22, № 6, 566—571 (кит.; рез. англ.)

Описано получение производных изоникотиноилгидразина (I) — *симм*-дихлорацетил-I и *симм*-трихлорацетил-I, антитуберкулостатич. действие (АТД) которых против *B. Smegmatis* (B. S.) проявляется в разведениях соответственно 1 : 16 000 и 1 : 8000. Взаимодействием I с монохлорацетилхлоридом получен хлоргидрат бетаина симм-хлорацетил-I, обладающего АТД против B. S. в разведениях 1 : 8000. Попытки отщепления остатка хлоруксусной к-ты пиролизом хлоргидрата бетаина не дали удовлетворительных результатов. Исследовано АТД ряда производных 2,6-диами-

низоникотиновой к-ты (II) — гидразида II, амида — II и метилового, этилового *н*-пропилового, изопропилового, *н*-бутилового, изобутилового, *н*-амилового и изоамилового эфиров II. Введение аминогрупп в положение 2 и 6 пиридинового ядра I вызывает значительно ослабленное АТД против B. S., свободная II и амид II вообще не активны, а эфиры проявляют приблизительно одинаковое АТД при разведениях 1:2000, что свидетельствует о равноценности эфирных радикалов C_1—C_5. Ю. Вендельштейн

29839. **Кристаллические производные витамина А. I. Получение *п*-йодбифенилилуретана витамина А. Агава, Цуруока, Комори** (Agawa Toshio, Tsuruoka Makoto, Komori Saburo) Когё кагаку дзасси, J. Chem. Sos. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 4, 323—325 (японск.)

2 *г* конц. витамин содержащего масла (содержание витамина А 2,28 × 10^6 *м.е./г*), полученного из печени кита многократной молекулярной перегонкой, растворяют в 8 *г* C_6H_6, обрабатывают 20 мин. на водяной бане 40 *г* р-ра 1,55 *г* *п*-(*п*-JC_6H_4)C_6H_4NCO в бензоле при пропускании сухого CO_2, удаляют C_6H_6 в вакууме и получают 3,6 *г* твердого в-ва; его промывают 98%-ным спиртом и петр. эфиром при 40°, охлаждают, фильтруют и получают 0,27 *г* *п*-йодбифенилилуретана витамина А, т. пл. 137,0—138,0° [из смеси эфир-ацетон (1:1)]; содержание витамина А 1,55 × 10^6 *м.е./г*; в-во растворимо в ацетоне, эфире и $CHCl_3$ и нерастворимо в спирте и петр. эфире; λ-макс. в УФ 328 *мμ* стабилен в течение 1 месяца в эвакуированной ампуле.

Э. Тукачинская

29840. **Концентрирование витаминов, растворимых в жирах. Комори** (Komori Saburo) Битамин, Vitamins, 1955, 9, № 3, 173—180 (японск.)

Обзор. Библ. 20 назв. С. Петрова

29841. **Источники получения витамина B_{12} в Японии и их использование. Таката.** Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 8, 43—46 (японск.)

Ресурсы витамина B_{12} в активных грязях, их использование и вновь разведанные месторождения.

С. Петрова

29842. **Основные исследования молекулярной перегонки витаминсодержащих масел. Исикава** (Ishikawa Seiichi) Битамин, Vitamins, 1956, 11, № 2, 153—157 (японск.)

Обзор. С. Петрова

29843. **Практическое изучение молекулярной перегонки витаминных масел. Судзуки** (Suzuki Yuji), Битавин. Vitamins, 1956, 11, № 2, 158—168 (японск.)

29844. **Синтез тетранатриевой соли дифосфорнокислого эфира витамина K_4. Исидзака, Сэки, Нисидзаки** (Ishizaka, Otoharu, Seki Takeshi, Nishizaki Tae), Нагоя сирицу дайгаку якугакубу киё, Bull. Nagoya Univ. Pharmac. School., 1955, № 3, 28—29 (японск.)

1,8 ч. $POCl_3$ при т-ре $\leqslant -10°$ приливают к 7,2 ч. смеси пиридина и $CHCl_3$. 1 ч. витамина K_4 (I = 1,4-диокси-2-метилнафталин) при 0° растворяют в 4 ч. смеси пиридина и $CHCl_3$ и при т-ре от —10 до +10° приливают к указанному р-ру $POCl_3$, полученный продукт разлагают выливанием в воду, непрореагировавший I извлекают эфиром, дифосфорнокислый эфир I (II) нейтрализуют NaOH, пиридин и $CHCl_3$ отгоняют паром, после чего выделяют и кристаллизуют из спирта Na_4-соль II + $6H_2O$, выход ~ 60%, иглы, т. пл. 88°, т. разл. 225°, λмакс 227 *мμ*. С. Петрова

29845. **Современные направления в производстве стероидных гормонных препаратов. Ниинобу** Хиросима игаку, J. Hiroshima Med., Assoc., 1956, 9, № 11-12, 8—12 (японск.)

Обзор. С. Петрова

29846. **Приготовление лютеотропина и контроль его чистоты. Квейснерова** (Příprava luteotropinu a kontrola jeho čistoty. Queisnerová Milena), Českosl. farmac., 1956, 5, № 9, 521—522 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Описано приготовление гормона лютеотропина (пролактина) из передней доли гипофиза рогатого скота фракционированным высаливанием (по методу Февольда). Ориентировочное исследование чистоты препаратов лютеотропина осуществляют с помощью электрофореза на бумаге. Н. Эвергетова

29847. **Влияние хранения головок мака на содержание в них морфина. Кучера** (Příspěvek k poznání vlivu skladování makoviny na obsah morfinu. Kučera M.), Českosl. farmac., 1956, 5, № 9, 530—531 (чеш.; рез. русск., англ., нем.)

Продолжение работ (см. РЖБиол., 1956, 18286) по изучению влияния позднего сбора головок мака на содержание в них морфина (I). После отбора проб сырья тотчас после сбора урожая головки хранились при различной т-ре в сухом и влажном воздухе. Установлено, что после 4 месяцев хранения, особенно во влажной атмосфере, падение содержания I достигает 56%. Понижение содержания I наблюдается также при хранении в сухой атмосфере. Приведены сравнительные результаты калориметрич. определения I в другом сырье. Н. Эвергетова

29848. **Получение производного синтомицина, лишенного горького вкуса. Сукневич И. Ф., Чилингарян А. А.,** Сб. научн. тр. Ленингр. хим.-фармацевтич. ин-та, 1957, 2, 3—9

Описан способ получения стеарата синтомицина (I), основанный на р-ции между синтомицином (II) и хлорангидридом стеариновой к-ты (III, к-та — IV). Смесь 25 *г* IV и 21,7 *г* $SOCl_2$ кипятят 2 часа и отгоняют избыток $SOCl_2$ (под конец при 45 *мм* после добавления 5 *мл* дихлорэтана); получают III, выход 27 *г*. К р-ру 4 *г* II в 20 *мл* сухого пиридина прибавляют при охлаждении 3,8 *г* III, оставляют на 10 час. при ~ 20°, выливают при размешивании в 200 *мл* охлажденной льдом 10%-ной H_2SO_4 и осадок после промывания на фильтре водой и 70 *мл* петр. эфира очищают кристаллизацией из 80%-ного спирта; получают I, выход 87,6% (с учетом регенерации II). Приведены данные о растворимости I, II и IV в ацетоне, дихлорэтане, этилацетате, C_6H_6 и 80%-ном спирте при 15° и при т-ре кипения. А. Травин

29849. **Устойчивость некоторых препаратов ацетилсалициловой кислоты. Бауи** (The stability of certain preparations of acetylsalicylic acid. Bowey A. E.), Pharmac. J. N. Z., 1957, 29, № 2, 11, 13 (англ.)

Приведены данные о скорости гидролиза аспирина (I) в водн. р-рах, содержащих соли уксусной, лимонной и фосфорной к-т, $Ca(OH)_2$ и NH_4Cl (при pH 4,6—6,8). Во всех р-рах наблюдается значительное разложение I через 1, 4 и 7 дней. Наиболее устойчивыми являются р-ры, содержащие цитрат K (через 7 дней разлагается 25—28% I). В р-рах, содержащих $Ca(OH)_2$, кол-во гидролизованного I достигает через 7 дней 53—56%. Р-ры, содержащие соли уксусной и фосфорной к-т, занимают по устойчивости среднее положение. Добавление к солям свободных одноименных к-т не оказывает существенного влияния на скорость гидролиза I. В р-рах, кислотность которых превышает pH 5, наблюдается выпадение осадков. А. Травин

29850. **Влияние малых количеств воды на устойчивость пенициллиновых мазей. Тролле-Лассен** (Om betydningen af små vandmaengder for stabiliteten af penicillinsalve. Trolle-Lassen C.), Arch. pharmaci og chemi, 1957, 64, № 5, 189—199 (датск.; рез. англ.)

Исследована устойчивость так называемых безводн.

пенициллиновых мазей (ПМ), содержащих 1000 ед. Na-бензилпенициллина/г (П), к образцам которых добавляли 0; 0,005; 0,015; 0,025; 0,05 и 0,1% воды. После 14 дней хранения при 22° в безводн. ПМ наблюдалось незначительное падение содержания П, но примесь 0,005% воды уже вызывает значительное падение содержания П, все увеличивающееся по мере увеличения конц-ии воды в ПМ. При содержании воды в ПМ 0,1% после 14 дней хранения П разрушается почти полностью. Микроскопич. исследование ПМ с примесью 0; 0,05; 0,5% воды в проходящем и поляризованном свете показало постепенное растворение кристаллов П в воде, причем сначала исчезают мельчайшие кристаллы. Ряд попыток предотвратить разрушающее действие воды на П добавлением Na_2SO_4 или заменой Na-соли антибиотика K-солью не дали вполне удовлетворительных результатов, но показали возможность разрешения вопроса. Н. Эвергетова

29851. **Лечебные препараты тарана. Абакумова Л. Ф.**, Тр. Алма-Атинск. зоовет. ин-та, 1956, 9, 256—257

Описаны новые препараты, «таранальбин» (ТБ) и «тараноформ» (ТФ), приготовляемые из дубильных в-в, содержащихся в корне тарана дубильного. Получаемый из корня таннидный порошок при р-ции с белками, используемыми в произ-ве таннальбина, а также с дефибринированной кровью или форменными элементами крови животных превращается в ТБ. Аналогично по методике произ-ва танноформа из порошка и формальдегида получают ТФ. Препараты испытаны с положительным результатом при лечении желудочно-кишечных заболеваний алиментарного происхождения у животных. А. Травин

29852. **Об устойчивости водно-спиртовых растворов йода, содержащих бромистый калий. Евдокимов Д. Я., Белая А. П.** В сб.: Некоторые вопросы фармации. Киев, Госмедиздат УССР, 1956, 108—112

Исследование устойчивости водно-спирт. р-ров J_2, содержащих в качестве стабилизатора KBr, при хранении до их 7,5 лет при 0—30° показало, что снижение конц-ии J_2 за счет образования ионов J обнаруживается после 4 месяцев хранения р-ров при отношении J к KBr 1 : 0,5 и после 6 месяцев при отношении 1 : 1, далее протекает образование ионов J, более интенсивное при отношении J к KBr 1 : 0,5, достигающее кислотности 0,15 н. через 4,5 года (для отношения J к KBr 1 : 1 через 7 лет и 4 месяца). Конц-ия спирта падает, образуется альдегид. При хранении в неокрашенных склянках и склянках с корковыми и резиновыми пробками устойчивость р-ров J_2 понижается. При т-рах $< 10°$ J_2 выпадает из р-ра. С увеличением кол-ва стабилизатора в настойках устойчивость их повышается. Ю. Вендельштейн

29853. **Исследование устойчивости сухих препаратов. II. Устойчивость различных солей тиамина в препаратах. Ямамото, Такахаси, Инадзу** (Yamamoto Ryuichi, Takahashi Tetsuya, Inazu Kunihei) Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 1, 82—85 (японск.; рез. англ.)

Приведены результаты исследования устойчивости различных солей тиамина (I) с различной растворимостью в воде и кислотностью в виде порошков в смеси с пшеничным крахмалом (ПК), осажденным $CaCO_3$, аскорбиновой к-той (II) и Ca — II при хранении 100 дней при 37° и относительной влажности (ОВ) 59 и 84% (смесь I с ПК), и 30 дней при 37° и ОВ 84% (смеси солей I с II, I с $CaCO_3$ и I с Ca — II), причем в последней серии определялась влажность порошков после хранения. Устойчивость I в смесях зависит в основном от растворимости соли I: менее растворимые соли I, как правило, более устойчивы; в смесях с $CaCO_3$ (15 и 30 дней хранения) нейтр. соли I достаточно устойчивы, но кислые соли I, даже трудно растворимые, разлагаются, видимо, в результате р-ции с водой. В смесях с II устойчивость нейтр. солей I понижается, кислые соли I, особенно мало растворимые, сохраняют устойчивость. Замена II ее Ca-солью значительно повышает устойчивость трудно растворимых нейтр. солей I. Влажность порошков после хранения 30 дней колеблется от 0,02 до 6,28%. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 5580. Н. Эвергетова

29854. **Консервирование водных растворов сорбита. Барр, Тайс** (The preservation of aqueous sorbitol solutions. Barr Martin, Tice Linwood F.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 4, 221—223 (англ.)

Изучено влияние pH р-ров сорбита (I) и добавления 14 различных консервирующих в-в и одной комбинации их (фармакологически приемлемых для внутреннего употребления) на рост *Staphylococcus aureus* (S. a.), *Pseudomonas aeruginosa* (P. a), *Bacillus subtilis* (B. s.), *Monilia albicans* (M. a), *Aspergillus niger* (A. n.), *Penicillium notatum* (*P. n.*) в р-рах I разных конц-ий при 37 и 25° с частым отбором проб в течение 30 дней. *S.a., P.A., B.s.* и *P.n.* не развиваются в р-рах I при pH ниже 4, *A.n.* при pH ниже 3, а *M. a.* развивается при всех pH в пределах 2—8, поэтому практически pH р-ров I не может служить защитой от бактерий и других микроорганизмов во всех случаях. Из консервирующих в-в наиболее эффективной оказалась смесь 0,12% метил- и 0,12% пропилпарабена (вес/объем), препятствующая росту всех названных микроорганизмов, а также 0,15% сорбиновой к-ты ($CH_3CH{=}CH{-}CH{=}CHCOOH$), хотя в отдельных случаях она не предохраняла от роста *P.a., M.a., A.n., P.n.* Н. Эвергетова

29855. **О действии общеупотребительных дезинфекционных средств. Хайго** Косю эйсэй, J. Public Health, 1956, 19, № 5, 33—35 (японск.)

29856. **Влияние дезинфекции хлором на вирусы японского энцефалита. Токито.** Косю эйсэй, J. Public Health, 1956, 19, № 5, 49—55 (японск.)

29857. **Растворимость салициловой кислоты в водно-спиртовых смесях. Баун** (The solubility of salicylic acid in various alcohol-water mixtures. Bowey A. E.), Australas. J. Pharmacy, 1957, 38, № 445, 14 (англ.)

Приведены результаты исследования растворимости салициловой к-ты (I) в спирто-водных смесях (в об.%) при 14,5° и 17°. При увеличении конц-ии спирта от 0 до 35% растворимость I увеличивается незначительно от 0,15 до 0,92 при 14,5° и от 0,18 до 1,21 при 17°; при дальнейшем повышении конц-ии спирта от 40 до 90% растворимость I повышается с 1,65 до 23,7 при 14,5° и с 2,08 до 24,6 при 17°. Для получения часто применяемых 1%-ных и выше р-ров I необходим 40%-ный спирт. Характерно отношение растворимости I при 14,5° и 17°; при конц-иях спирта от 0 до 10% это отношение также колеблется от 1,2 до 1,22, при конц-иях спирта от 45 до 90% — от 1,24 до 1,04; при конц-иях спирта от 15 до 35% это отношение резко увеличивается, составляя от 1,48 до 1,32. Ю. Вендельштейн

29858. **О возможности колориметрического определения N-сульфанилил-N'-*н*-бутилмочевины. Хёйслер** (Eine Möglichkeit zur kolorimetrischen Bestimmung von N-Sulfanilyl-N'-*n*-butyl-harnstoff. Häussler A.), Dtsch. Apoth.-Ztg, 1956, 96, № 38, 879—880 (нем.)

Предложен способ колориметрич. определения N-сульфанилил-N'-*н*-бутилмочевины (I) (инвенол, надизан, препарат BZ 55): к подкисленному р-ру, содержащему в 1 *мл* 10—200 γ I, прибавляют 2 *мл* дистил. воды и 2 *мл* 1 н. HCl, диазотируют 5 мин. 1 *мл* 0,1%-ного р-ра $NaNO_2$, прибавляют 1 *мл* 0,1%-ного р-ра амидосульфокислоты, сильно взбалтывают 3 мин., прибавляют 3 *мл* реактива, приготовленного из 2 г

тиокола, 10 *г* Na_2CO_3 и 100 *мл* дистил. воды, и производят спектрофотометрич. измерение при 470 *mμ*; параллельно измеряют обработанный аналогичным образом стандартный р-р. Метод пригоден также для определения I в сыворотке, моче и кале. А. Травин

29859. **Способ определения фенола в каламиновой примочке, приготовленной по Фармакопее США XV.** Кокоски, Аллен (A method of assay for phenol in phenolated calamine lotion, U. S. P. XV. Kokoski R. J., Allen B. F.), Drug Standards, 1957, **25**, N 1, 17—19 (англ.)

Разработан способ непосредственного определения фенола (I) в каламиновой примочке (КП) без отгонки I и предварительного центрифугирования КП. К точной навеске (~5 *г*) КП, содержащей I (предварительно в КП вводилось точное кол-во I), прибавляют 125 *мл* воды, 50 *мл* 0,1 н. Br и 5 *мл* HCl (к-ты); смесь в закрытой склянке взбалтывают 30 мин., оставляют на 15 мин. и, слегка приоткрыв пробку, быстро прибавляют 5 *мл* 20%-ного р-ра KJ, тщательно закрывают склянку пробкой, взбалтывают, затем обмывают пробку и горлышко водой, прибавляют 1 *мл* $CHCl_3$ и титруют 0,1 н. тиосульфатом обычным образом; контрольный опыт проводят с 25 *мл* 0,1 н. Br; 1 *мл* 0,1 н. Br отвечает 1,569 *мг* I. В 3 сериях (по 3 опыта в каждой) найдено в среднем 99,92; 99,80 и 99,33% I. Ю. Вендельштейн

29860. **Несовместимость лекарственных средств. Ч. I. Зависимость между размягчением и температурой плавления у лекарственных средств, содержащих антипирин.** Ядзима, Масуно (Yajima Masakazu, Masuno Kazuko), Нагоя сирицу дайгаку якугакубу киё, Bull. Nagoya Univ. Pharmac. School., 1955, № 3, 47—49 (японск.)

Приготовлены смеси: из антипирина (I), ацетанилида и салициловой к-ты, из I, сульфамина и сульфпирина, и из I, фенацетина и α-бромизовалерилмочевины, и на их примере изучена зависимость между т-рой размягчения и т-рой плавления. С. Петрова

29861. **Растворимость кристалвиолета в различных растворителях.** Андерсон (The solubility of crystal violet in various solvents. Anderson R. A.), Australas. J. Pharmacy, 1957, **38**, № 446, 110—112 (англ.)

Исследована растворимость кристалвиолета (хлоргидрат гексаметилпарарозанилина) (I) при 19—21° в воде (в об.%), 10%-ном водн. пропиленгликоле (II), 10, 20 и 50%-ном водн. III (III — глицерин) и 5, 10, 15, 20 и 30%-ном водн. спирте. Конц-ия I определялась колориметрически, а для р-ров в воде и водн. спирте также гравиметрически. Приведены кривые растворимости I в смесях воды и III и в водн. спирте разной конц-ии. Часто применяемую ~1%-ную конц-ию I можно получить с 7%-ным р-ром спирта, 15%-ным р-ром II или 25%-ным р-ром III. Применяемую иногда 2%-ную конц-ию I можно получить в 12%-ном водн. спирте. Ю. Вендельштейн

29862. **Титрование в неводных растворах при анализе лекарственных препаратов. II. Определение соединений пурина.** Хуан Вэй-хуа, Цюй Хуэй-синь, Сунь Су-сю, Ту Го-ши (Huang Wei-hwa, Chu Hui-hsin, Sun Su-hsiu, Tu Kuo-shin), Яосюэ сюэбао, 1956, **4**, № 3, 217—223 (кит.; рез. англ.)

Описан визуальный полумикрометод прямого титрования кофеина, теобромина и теофиллина в смеси нитробензола и уксусного ангидрида (1 : 1) (СНУ) 0,1 н. $HClO_4$ в CH_3COOH с применением кристалвиолета в качестве индикатора. Разработан визуальный способ титрования в неводн. среде составных частей кофеин-Na-бензоата (КНБ) и кофеин-Na-салицилата (КНС): 50—60 *мг* КНБ или КНС растворяют в 5 *мл* вышеуказанной СНУ и титруют 0,1 н. $HClO_4$ в CH_3COOH в присутствии 1 капли 0,1%-ного р-ра тропеолина ОО в CH_3COOH; перемена цвета в оранжевый означает конец титрования бензоата Na или салицилата Na. К р-ру прибавляют 1 каплю 0,5%-ного р-ра нейтрального красного в CH_3COOH и титруют до изменения окраски р-ра в синевато-фиолетовую, означающего конец титрования кофеина. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 20779. Ю. Вендельштейн

29863. **Химическое определение пенициллина в фармацевтических препаратах. Сообщение II. Препараты пролонгированного действия, таблетки и пастилки. Сообщение III. Препараты бензатинбензилпенициллина.** Нейвальд, Улекс (Chemische Wertbestimmung von Penicillin in pharmazeutischen Zubereitungen. 2. Mitt. Penicillin-Depotpräparate. Penicillin-Tabletten und Penicillin-Pastillen. 3. Mitt. Benzathin-Benzylpenicillin-Zubereitungen. Neuwald F., Ulex G.), Arch. Pharmazie, 1956, **289/61**, № 3, 170—176; № 5, 274—276 (нем.)

II. Описанные ранее методы (сообщение I, РЖХим, 1957, 9640) применены для определения пенициллина (I) в препаратах пролонгированного действия, в таблетках и пастилках. Содержимое ампулы смывают в колбу для определения йодного числа 5 *мл* CH_3OH, прибавляют 80 *мл* дистил. воды, фильтруют, промывают фильтр дистил. водой и доводят объем фильтрата до 100 *мл*; 1 *мл* р-ра разбавляют 4 *мл* воды и определяют I йодометрич. или колориметрич. методом. Взвешенные таблетки или пастилки измельчают в ступке, отвешивают кол-во, соответствующее ~5000 ед. I, взбалтывают навеску 5 мин. с 30 *мл* дистил. воды, фильтруют, промывают фильтр дистил. водой и доводят объем фильтрата до 50 *мл*; отмеривают 25 *мл* р-ра и определяют I колориметрич. или измененным йодометрич. способом (см. сообщение I).

III. Содержимое ампулы тардоциллина (300 000 ед. бензатиндибензилпенициллина + 300 000 ед. новокаин — пенициллина) смывают в мерную колбу водой, доводят объем до 1000 *мл* и хорошо взбалтывают; в 5 *мл* полученной таким образом суспензии определяют I йодометрич. способом. А. Травин

29864. **Анализы лекарственных веществ и химических реагентов с помощью электрофореза на бумаге. Часть IV. Разделение и идентификация сульфамидов и анилидов.** Киносита, Морияма, Симидзу (Kinoshita Yahyoe, Moriyama Shigetaka, Shimizu Toshiko), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, **6**, № 4, 219—224 (японск.; рез. англ.)

При помощи аппарата, описанного в части III (РЖХим, 1958, 12260), проведены опыты электрофореза в 3 буферных р-рах Кларк-Любса, Зöренсена и Кольтгоффа. Максим. средняя величина разницы передвижения сульфамидов в некоторых из этих р-ров найдена при pH 7, разница передвижения анилидов — при pH 2. Разделение и идентификация этих в-в при указанных величинах pH возможна проведением испытаний при 400 *в*, 1 *ма/см* и 15° в течение 1 часа. Установление зоны передвижения осуществляется проявлением при обрызгивании р-ром, содержащим 3 *г* *n*-диметиламинобензальдегида и 7 *г* конц. H_2SO_4 в 100 *мл* воды, высушенной на воздухе бумаги после электрофореза. Эта обработка позволяет определять сульфамиды, образующие оранжевые окраски, до 0,2 γ и анилиды, образующие желтые окраски, до 0,25 γ. С. Петрова

29865. **Успехи полярографии в фармации.** Зуман (Die Fortschritte der Polarographie in der Pharmazie. Zuman P.), Pharmazie, 1956, **11**, № 7, 449—456 (нем.)

Обзор опубликованных за последние годы работ о применении полярографич. метода при анализе и

исследовании фармацевтич. препаратов и физиологически активных в-в. Рассматривается применение метода для контроля чистоты препаратов (цинхокаин, пенициллин, левомицетин и др.) и определения их действующих начал (витамины, гормоны, алкалоиды, антибиотики, терпены, местные анестетики, снотворные и т. д.). Библ. 171 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 13129. А. Травин

29866. **Письмо в редакцию по поводу статьи Блауга, Зопфа «Определение антигистаминов методом ионообменной хроматографии». Йиндра, Мотл. Ответ авторов** (The ion-exchange chromatographic determination of antihistamines by Seymour Blaug and Louis C. Zopf. Letter to the editor. Jindra Antonin, Motl Otakar.— Authors reply), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, 45, № 11, 768 (англ.)

Возражения авторов по поводу письма Йиндры и Мотла о нарушении их приоритета в связи с опубликованной ими работой (см. РЖХим, 1958, 18965), по определению антигистаминов хроматографич. методом. Н. Эвергетова

29867 К. **Химическая технология получения лекарственных препаратов микробиологическим путем.** Кассан (Mikrobiológiai gyógyszerelőállítások kémiai technológiája. Kasszán Béla. Budapest, 1955, 70 l., 13,50 Ft (венг.)

29868 П. **Способ получения производных и гомологов 2-оксо-10-алкил-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидро-7-нафтилметана. Абэ, Харукава, Исикава, Суми, Мики** [Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 6572, 15.10.54

К 8 *г* $NaNH_2$ в 300 *мл* эфира прибавляют по каплям 39,6 *г* метил-α-(3-оксо-4-метилциклогексил)-пропионата в 10 *мл* эфира, кипятят 4 часа, к полученному продукту по каплям прибавляют 24 *г* 1-хлор-3-гептанона в 50 *мл* эфира, оставляют на 16 час., кипятят 3 часа, полученный продукт обрабатывают CH_3ONa (4,6 *г* Na и 100 *мл* CH_3OH), кипятят 2 часа, охлаждают, нейтрализуют CH_3COOH, прибавляют большое кол-во воды, продукт экстрагируют эфиром, промывают р-ром $NaHCO_3$ и перегоняют. Получают 2,5 *г* метил-α-(2-оксо-1,10-диметил-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидро-7-нафтил)-пропионат (I), т. кип. 165—200°/3 *мм*. При омылении I получают α-(2-оксо-1,10-диметил-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидро-7-нафтил)-пропионовую к-ту (II), т. пл. 125°. I подкисляют HCl, промывают $NaHCO_3$, экстрагируют эфиром и маслянистый остаток обрабатывают CH_3OH—HCl; получают I, т. кип. 165—200°/3 *мм*, 22 *г* $ClCH_2CH_2COCH_3$ и 48 *г* диэтил-(3-оксо-4-метилциклогексил)-метилмалоната в 100 *мл* C_6H_6 при 0°—5° обрабатывают (по каплям) C_2H_5ONa (4,1 *г* Na и 50 *мл* спирта) оставляют на ~ 16 час., кипятят 3 часа, продукт р-ции выливают в воду, бензольный слой отгоняют и получают диэтил-(2-оксо-10-метил-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидро-7-нафтил)-метилмалонат, т. кип. 170—185°/1 *мм*. Э. Тукачинская

29869 П. **Замещенные гомологи 2-оксо-8-окси-10-алкил-2,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7-уксусной кислоты. Абэ, Харукава, Исикава, Мики, Суми, Умэ** [Такэда якухин когё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 6573, 15.10.54

2 *г* метил-*l*-α-сантоната, 15 *мл* 1 н. NaOH и 5 *мл* CH_3OH нагревают на водяной бане до исчезновения розовой окраски р-ра, получают Na-*l*-α-сантонат, к р-ру прибавляют по каплям 16 *мл* н. CH_3COOH, продукт перекристаллизовывают из CH_3OH; получают 1,7 *г* *l*-α-сантоновой к-ты (I), т. пл. 147°, $[\alpha]^{31}D$ 25,1°. Аналогично из 0,5 *г* *l*-α-сантонамида получают 0,3 *г* I. 0,2 *г* *dl*-α-(2-оксо-8-окси-1,10-диметил-2,5,6,7,8,10-гексагидро-7-нафтил)-пропиолактона (II), т. пл. 146°, и 2 *г* 10%-ного KOH нагревают 30 мин. на водяной бане, подкисляют HCl, экстрагируют эфиром, промывают р-ром $NaHCO_3$, удаляют эфир и получают 0,06 *г* непрореагировавшего II; р-р $NaHCO_3$ подкисляют HCl и экстрагируют эфиром; получают *dl*-α-(2-оксо-8-окси-1,10-диметил-2,5,6,7,8,10-гексагидро-7-нафтил)-пропионовую к-ту, т. пл. 129°. 20 *г* C_2H_5-*dl*-(2-оксо-1,10-диметил-8-окси-2,5,6,7,8,10-гексагидро-7-нафтил)-метилмалонолактона, 20 *г* KOH, 20 *мл* воды и 160 *мл* CH_3OH кипятят 2 часа и охлаждают; получают 21 *г* ди-K-*dl*-(2-оксо-1,10-диметил-8-окси-2,5,6,7,8,10-гексагидро-7-нафтил)-метилмалоната (III). Из 10 *г* III в 50 *мл* воды, подкисленной HCl, получают 7,5 *г* свободной к-ты III, т. пл. 160° (разл.). Э. Тукачинская

29870 П. **Получение замещенных 2-оксо-10-метил-2,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7-метанов и их гомологов. Абэ, Харукава, Исикава, Мики, Цуно, Тога** [Такэда якухин когё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 5227, 21.08.54

19,2 *г* метил-*dl*-(2-ацетокси-1,10-диметил-3-бром-3,4,5,6,7,10-гексагидронафтил-7-пропионата (I) кипятят 30 мин. с 70 *мл* свежеотогнанного коллидина, отфильтровывают бромгидрат коллидина, удаляют р-ритель, остаток в эфире промывают разб. H_2SO_4, остаток в бензоле — эфире хроматографируют на колонке с Al_2O_3 и получают метил-(2-оксо-1,10-диметил-2,4,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7-пропионат (II), т. пл. 105°. Аналогично деацилированием и дегидробромированием диэтил-*dl*-(2-ацетокси-1,10-диметил-3-бром-3,4,5,6,7,10-гексагидронафтил-7-метилмалоната получают диэтил-*dl*-(2-оксо-1,10-диметил-2,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7-метилмалонат (III), масло; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 197°. При омылении III получают его свободную к-ту, т. пл. 192°. Э. Тукачинская

29871 П. **Способ получения 1-(3′,4′-диоксифенил)-1-оксо-2-аралкиламиноэтанов** (Fremgangsmåde til fremstilling af 1-(3′,4′-dioksyfenyl)-1-okso-2-aralkylaminoaetaner) [Troponwerke Dinklage & Co.]. Датск. пат. 79777, 29.08.55

1-(3′,4′-диоксифенил-1-оксо-2-аралкиламиноэтаны общей ф-лы 3,4-$(HO)_2C_6H_3COCH_2NHRC_6H_5$ [R — 2-валентный углеводородный остаток с цепью, включающей 2—4 атома C, напр. группа —$(CH_2)_3$—, —$CH(CH_3)CH_2$— или —$CH(CH_3)CH_2CH_2$—, причем бензольное ядро соединенное с группой R, может содержать заместителями углеводородные группы (напр., алкилы)] получают каталитич. гидрированием или кислотным гидролизом соединений общей ф-лы 3,4-$(R'O)_2C_6H_3$-$COCH_2NHRC_6H_5$, где R′ — фенилметильная группа. Исходные в-ва получают р-цией α-галоид-3,4-диоксиацетофенонов, OH-группы которых замещены фенилметильными группами, напр. группами $C_6H_5CH_2$, с аралкиламинами ф-лы $H_2NRC_6H_5$. Дибензиловый эфир 3,4-диоксиацетофенона бромируют р-ром 1 моля Br_2 в $CHCl_3$. Полученное бромпроизводное ф-лы 3,4-$(C_6H_5$-$CH_2O)_2C_6H_3COCH_2Br$ (I), т. пл. 91—92° (из CH_3OH) слегка нагревают 20 мин. с избытком $H_2N(CH_2)_2C_6H_5$, р-р выливают в смесь равных кол-в 48%-ной HBr с ацетоном. Выпадает бромгидрат 1-(3′,4′-дибензилоксифенил)-2-(β-фенилэтиламино)-1-оксоэтана, т. пл. 220° (из CH_3OH). Полученный бромгидрат встряхивают в среде CH_3OH с катализатором $[Pd(OH)_2/CaCO_3]$ в атмосфере H_2. В течение 5—6 час. поглощается 2 моля H_2 и отщепляется 2 моля $C_6H_5CH_3$. Бромгидрат 1-(3′,4′-диоксифенил)-2-(β-фенилэтиламино)-1-оксоэтана, т. пл. 195—196°, выделяют упариванием р-ра. I вводят в р-цию с $H_2N(CH_2)_3C_6H_5$. Полученный бромгидрат 1-(3′,4′-дибензилоксифенил)-2-(γ-фенилпропиламино)-1-оксоэтана, т. пл. 208° (из CH_3OH), встряхивают с 120 *мл* чистого CH_3OH и 3 *г* 10%-ного $Pd(OH)_2$/$BaSO_4$-катализатора в атмосфере H_2, до поглощения 2 молей H_2. Катализатор отфильтровывают, упарива-

нием фильтрата выделяют бромгидрат 1-(3′,4′-диоксифенил)-2-(γ-фенилпропиламино)-1-оксоэтана. I вводят в р-цию с избытком $H_2NCH(CH_3)(CH_2)_2C_6H_5$, получают бромгидрат 1-(3′,4′-дибензилоксифенил)-2-(α-метил-γ-фенилпропиламино)-1-оксоэтана, т. пл. 144° (из CH_3OH). Гидрированием этого соединения над $Pd(OH)_2/BaSO_4$ получают бромгидрат 1-(3′,4′-диоксифенил)-2-(α-метил-γ-фенилпропиламино)-1-оксоэтана. Продукты обладают бронхоспазмолитич. действием и могут применяться при лечении астмы.

Б. Фабричный

29872 П. **1-фенил-1-(2-тиазолил)-3-диметиламинопропан и его производные. Сунагава, Окада, Хатаура, Хираи, Накадзава** [Санкё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 626, 4,02.54

Смесь (по 0,1 моля каждого) $C_6H_5CH_2CN$, $(CH_3)_2NCH_2CH_2Cl$ и $NaNH_2$ в 50 *мл* $C_6H_5CH_3$ кипятят несколько часов, полученный продукт разлагают ледяной водой, $C_6H_5CH_3$-слой отгоняют и получают $C_6H_5CH[CH_2CH_2N(CH_3)_2]CN$ (I), т. кип. 135—137/4 *мм*. Из I, 2-хлортиазола и $NaNH_2$ получают $RC_6H_5C[CH_2CH_2N(CH_3)_2]CN$ (II) (R — 2-тиазолил), т. кип. 158°. II и 4-кратное от веса II кол-во 50—80%-ной H_2SO_4 нагревают несколько часов; полученный продукт разбавляют водой, подщелачивают, экстрагируют C_6H_6 и получают $RCHC_6H_5CH_2CH_2N(CH_3)_2$, т. кип. 128°/1 *мм*. Аналогично получают $R(n\text{-}ClC_6H_4)CHCH_2CH_2NCH_3$, т. кип. 158—160°/2 *мм*, и 1-(*п*-хлорфенил)-1-(2,4-диметил-5-тиазолил)-3-(диметиламино)-пропан, т. кип. 183—185°/3 *мм*. Э. Тукачинская

29873 П. **Способ получения ациламидов 4-амино-2-оксибензойной кислоты. Вёльнер** (Verfahren zur Herstellung von 4-Amino-2-oxy-benzoesäure-acylamiden. Wöllner Johannes) [Rheinpreussen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Пат. ФРГ 932553, 5.09.55

В развитие пат. ФРГ 930668 (РЖХим, 1956, 37216) патентуется получение ациламидов I (I — 4-амино-2-оксибензойная к-та) путем р-ции I с мочевинами, замещ. кислотными остатками, при повышенной т-ре (100—200°), в присутствии индиферентного р-рителя напр., 5-метил-5-ацетил-1,3-диоксана (II). Для ускорения р-ции можно добавлять небольшие кол-ва нелетучих сильных к-т, напр. H_3PO_4 или *п*-толуолсульфокислоты. Кислотные остатки могут быть алифатич., ароматич. или гетероциклич. происхождения. Примеры. 13 *г* *н*-бутироилмочевины (т. пл. 175—176°) растворяют в 10 *мл* II при 150—155°, в р-р вносят малыми порциями 18 *г* I (выделение NH_3), выдерживают 1 час при той же т-ре и охлаждают. Кристаллы размешивают с 250 *мл* воды, добавляя конц. р-р NH_3 для растворения непрореагировавшей I, остаток фильтруют, промывают водой и кристаллизуют из водн. метанола *н*-бутирамид-I, т. пл. 193—194°. Аналогично с ундециноилмочевиной (т. пл. 170—171°) получен ундециноиламид-I, т. пл. 142—143°, и с бензоилмочевиной — бензоиламид-I, т. пл. 218°. Амиды I, замещ. остатками жирных к-т с длинными цепями, растворимы в липоидах и обладают туберкулостатич. действием.

Ю. Вендельштейн

29874 П. **Способ получения окситоцидных и симпатолитических препаратов на основе солей диэтиламида диэтиламиноуксусной кислоты** (Procédé pour obtenir des préparations ocytociques et sympatholytiques à base de sels du liethylamide de l'acide diéthylamino-acetique.) [Farmaceutici Italía]. Франц. пат. 1094035, 11.05.52 [Prod. Pharmac., 1955, 10, № 11, 704 (франц.)]

Растворяют в воде или спирте к-ту, образующую соответствующую соль, прибавляют в эквимолекулярном кол-ве основание диэтиламида диэтиламиноуксусной к-ты, образующуюся соль отделяют перегонкой в виде маслянистого продукта, хорошо кристаллизующегося из эфира.

Ю. Вендельштейн

29875 П. **Получение салициламида. Такатори, Саваи.** Японск. пат. 827, 18.02.54

250 *г* *о*-$HOC_6H_4COOC_6H_5$ и 1,2 *л* конц. NH_4OH оставляют в запаянном сосуде на 2—7 суток, подкисляют HCl, осадок отфильтровывают, промывают водой и получают 150 *г* *о*-$HOC_6H_4CONH_2$, т. пл. 140° (из сп.).

Э. Тукачинская

29876 П. **N-(оксиалкил)-3-фенилсалициламиды. Сахиун, Фост** (N-(Hydroxyalkyl)-3-phenylsalicylamides. Sahyun Melville, Faust John A.) [Cutter Labs, Inc.]. Пат. США 2751412, 19.06.56

Патентуемые производные 3-фенилсалициламида (I), в частности N-(β-оксиэтил)-I, обладающие (по предварительным испытаниям) аналгетич. действием, получают р-цией низшего алкильного эфира 3-фенилсалициловой к-ты, напр., метилового, этилового, пропилового, изопропилового, бутилового, изобутилового, пентилового или гексилового, с аминоспиртами, содержащими от 2 до 6 атомов С, одну ОН- и одну NH_2-группу при 20° в течение 13 дней (р-ция протекает на 86—90%), в присутствии р-рителя, напр. метанола (II), спирта или пропанола. Примеры. Смесь 10 *г* метилового эфира 3-фенилсалициловой к-ты, 30,5 *г* этаноламина, 50 *мл* III и 10 *мл* воды оставляют в закрытом сосуде на 13 дней, разбавляют 50 *мл* воды, подкисляют HCl (к-той) до pH ∼ 2, выпавший продукт фильтруют, обрабатывают древесным углем и $CHCl_3$ и, после прибавления гептана, постепенно охлаждают, получая 9,6 *г* (86% теоретич.) N-(β-оксиэтил)-I, т. пл. 128—129°. Аналогично получают N-(γ-оксипропил)-I, N-(Δ-оксибутил)-I, N-(ω-оксигексил)-I, N-(оксипентил)-I и т. п.

Н. Эвергетова

29877 П. **Получение эфиров салицилальдоксима. Хафман** (Preparation of salicylaldoxime ethers. Huffman Max N.) [Lasdon Foundation, Inc.]. Пат. США 2765339, 2.10.56

Патентуются алкоксимы салицилового альдегида (I), замещ. NH_2-группой в ароматич. цикле, и способ их получения. К нагретому до ∼ 100° р-ру 8,4 *г* $SnCl_2$ в 48 *мл* конц. HCl прибавляют 2 *г* 5-нитросалицилового альдегида (II). Охлажденный до ∼10° солянокислый р-р образующегося при этом комплекса 5-аминосалицилового альдегида (III) с $SnCl_4$ прибавляют одновременно с р-ром 32 *г* NaOH в 125 *мл* воды к нагретому до ∼100° р-ру 4 *г* $CH_3ONH_2 \cdot HCl$ в 10 *мл* воды, подкисляют CH_3COOH до pH 8, нагревают при размешивании 10 мин., отделяют осадок SnO_2, фильтрат насыщают NaCl, охлаждают, подкисляют до pH 7 и оставляют при т-ре от 0° до —10°; получают метоксим III, т. пл. 67—68° (из водн. сп.). Аналогично получают метоксим 3-аминосалицилового альдегида, т. пл. 82,5—83,5°. Алкильный радикал в применяемых для получения I алкоксиламинах может иметь 1—4 атомов С. Препараты обладают противогрибковой активностью по отношению к *Candida albicans*, *Tricophyton mentagrophytes*, *Blastomyces dermatitis*, *Histoplasma capsulatum* и *Nocardia asteroides*. Из двух изомерных форм I α-форма является более активной.

А. Травин

29878 П. **Способ получения соли β-диметиламиноэтилбензгидрилового эфира с салициловой кислотой. Утида, Такаясу** [Такаясу Масааки, Такаясу Есико, Канамори Масаэ]. Японск. пат. 4797, 3.08.54

Доп. к японск. пат. 5198 (РЖХим, 1956, 14006). Обработкой минер. соли β-диметиламиноэтилбензгидрилового эфира (I) металлич. солями салициловой к-ты (II) на холоду или при нагревании, прямым смешением, в водн. р-ре или в органич. р-рителе получают соль I + II (III). 11,4 *г* хлоргидрата I растворяют в 10 *мл* воды, прибавляют при перемешивании р-р 6,5 *г* Na-соли II в 10 *мл* воды, отфильтровывают и кристаллизацией из CH_3OH выделяют 12 *г* III, т. пл. 106°. Приведены еще 7 примеров получения III с примене-

нием в качестве исходных в-в хлоргидрата и сульфата I и Na-, NH_4-, Ca-, Mg- и Zn-солей II, в водн. р-ре, спирте или без р-рителя, с кристаллизацией III из CH_3OH, бутилового спирта или C_6H_6. Получаемые по этим вариантам выходы III почти одинаковы.

С. Петрова

29879 П. Способ получения 2-хлорбензойных кислот, замещенных в положении 4 сульфондиалкиламидной группой. Шрауфштеттер, Вирт (Verfahren zur Herstellung von in 4-Stellung durch eine Sulfonsäure-dialkylamidgruppe substituierten 2-Chlorbenzoesäuren. Schraufstätter Ernst, Wirth Wolfgang) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 960197, 21.03.57

Названные к-ты получают р-цией 2-хлорбензойных к-т, замещ. в положении 4 сульфогалоидной группой с диалкиламинами, содержащими 3—6 атомов С в алкильном остатке [ди-*н*-пропиламин (I), ди-*н*-бутиламин (II) или диизопропиламин (III)]. Получаемые продукты при одновременном применении их с пенициллином препятствуют выделению последнего в большей степени, чем незамещ. в положении 2 диалкиламиды. Примеры: а) в смесь 15 *г* I и 100 *мл* 8%-ного р-ра NaOH вносят при размешивании 16,4 *г* 4-сульфохлорида-2-хлорбензойной к-ты (IV), через 1 час, подкисляют HCl, отсасывают и перекристаллизовывают из 70%-ного спирта, получают 4-ди-*н*-пропилсульфонамид-2-хлорбензойной к-ты, т. пл. 140°; б) к смеси 20 *г* II и 30 *мл* C_6H_6 прибавляют при размешивании порциями 12,5 *г* IV, через 1 час прибавляют петр. эфир, выпавший осадок отделяют, растворяют в воде и подкислением выделяют 4-ди-*н*-бутилсульфонамид 2-хлорбензойной к-ты с т. пл. 105° после кристаллизации из 70%-ного спирта; в) р-цией IV с III по «б», но с дополнительным нагреванием на водяной бане получают 4-диизопропилсульфонамид-2-хлорбензойной к-ты, т. пл. 186°. IV, т. пл. 141°, получают обработкой 4-сульфо-2-хлорбензойной к-ты хлорсульфоновой к-той.

Ю. Вендельштейн

29880 П. Третичные аминоалкильные эфиры 4-амино-2-алкокситиолбензойной к-ты, их соли и способ их получения (Tertiary-aminoalkyl-4-amino-2-alkoxythiolbenzoate esters and their salts and the preparation thereof). Англ. пат. 717777, 3.11.54

Трет-аминоалкильные эфиры 4-амино-2-алкокситиолбензойной к-ты общей ф-лы (I), (X — алкилен с 2—4 атомами С причем S и N связаны с различными атомами С; R и R′ — алкилы с 1—6 атомами С, которые могут быть связаны прямо или через 0 с образова-

H_2N—C_6H_3(—OR″)—COSXNRR′ I

нием насыщ. N-гетероциклич. радикала, содержащего 5—6 атомов С, R″ — алкил с 1—6 атомами С) получают взаимодействием 4-нитро-2-алкоксибензоил галоида с *трет*-аминоалкантиолом HS—X—NRR′ и восстановлением NO_2-группы в NH_2. Если р-цию проводить в присутствии акцептора галоидоводорода (напр., пиридина), то получают не галоидгидраты, а свободные основания. Р-цию проводят в инертном р-рителе и для восстановления применяют Fe или Sn с HCl, $FeSO_4$ и NH_3 или Na-гидросульфит, или, что лучше, гидрируют в присутствии нечувствительного к S катализатора (сульфиды Mo или Co). I применяют в качестве местных анестетиков в виде свободных оснований или в виде солей относительно нетоксичных к-т (хлор-, бромгидраты, фосфаты, сульфаты, цитраты, сульфаматы, тартраты, сукцинаты, ацетаты, бензоаты или олеаты). Синтезированы I, где R″ — CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, —$CH_2CH(CH_3)_2$ и —$(CH_2)_5CH_3$; X — $(CH_2)_2$, $(CH_2)_5$ и $(CH_2)_4$; NRR′ — пиперидино, 2-метилпиперидино и —$N(C_2H_5)_2$.

В. Шведов

29881 П. Соли фумаровой кислоты с β-диметиламиноэтил-бензгидроловым эфиром. Мита Японск. пат. 2999, 29.05.54

Соли фумаровой к-ты (I) с β-диметиламиноэтилбензгидриловым эфиром (II) получают р-цией I с II в р-рителе. 116 *г* I растворяют при нагревании в 800 *мл* CH_3OH, прибавляют 255 *г* II, кипятят ~30 мин. на водяной бане, оставляют 16 час. стоять на холоду и отфильтровывают 270 *г* соли I + II, при дальнейшем упаривании и охлаждении маточного фильтрата выделяют еще 50 *г* соли I + II, общий выход 81%.

С. Петрова

29882 П. Способ получения дииванилиденциклогексанона (Verfahren zur Herstellung von Divanillydencyclohexanon) [Anton von Waldheim, Chemisch-pharmazeutische Fabrik]. Пат. ФРГ 949658, 27.09.56

В процессе получения диванилиденциклогексанона (I), применяемого для лечения заболеваний печени и желчного пузыря, путем конденсации ванилина (II) с циклогексаноном (III) в кислом р-ре при повышенной т-ре и перекристаллизации сырого продукта из органич. р-рителя патентуется применение ≥2 молей III на 1 моль II, промывка сырого продукта конденсации холодной разб. CH_3COOH (1 ч. к-ты на 1 ч. воды) с последующей перекристаллизацией из CH_3COOH (4 ч. к-ты на 1 ч. воды). Выход чистого I 70—80% теоретич., сравнительно с 40% по способу, описанному в литературе. Пример. 600 *г* II нагревают на водяной бане с 385 *г* III до образования прозрачного р-ра, прибавляют при размешивании по каплям 20 *мл* конц. HCl и продолжают размешивание до начала затвердевания реакционной смеси, оставляют на 48 час., промывают разб. (1 : 1) CH_3COOH, фильтруют, снова промывают указанной к-той и горячей водой, сушат при 100°, перекристаллизовывают 1 раз из разб. CH_3COOH (4 ч. к-ты и 1 ч. воды) и получают 535 *г* I (74% теоретич.), т. пл. 178—179°. Упариванием маточников в вакууме получают еще некоторое кол-во I.

Ю. Вендельштейн

29883 П. Основные производные замещенных циклопропанкарбоновых кислот и способ их получения. Крапко, Лотт (Basic derivatives of substituted cyclopropanecarboxylic acids and methods of preparing same. Krapcho John, Lott William A.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2733241, 31.01.56

Основания общей ф-лы $R^1(R)C(OH)$—$C(—CH_2CHR^4)$-COO—R^5—$N(R^2)R^3$ (I) (R — фенил; R^1 — фенил или тиенил; R^2 и R^3 — низший алкил или $R^2 + R^3$ вместе с атомом N образуют остаток пиперидила-1, пирролидила-1 или морфолинила-4; R^4 — H или низший алкил; R^5 — низший алкилен) получают р-цией, карбоновой к-ты общей ф-лы $R^1(R)C(OH)$—$C(—CH_2CHR^4)COOH$ с основными алифатич. галоидалкилами общей ф-лы X—R^5—$N(R^2)R^3$) в общем органич. р-рителе для реагентов. Патентуется также получение I, солей I с к-тами и четвертичных аммониевых солей I. I и их соли пригодны в качестве терапевтическиактивных в-в, в особенности в качестве противоспазматич. средств, напр., хлоргидрат 2-диэтиламиноэтилового эфира 1-(α-оксибензгидрил)-циклопропановой к-ты (II; к-та-III) применяется для уменьшения окоченения при болезни Паркинсона. Р-р C_6H_5MgBr (из 94,2 *г* C_6H_5Br, 200 *мл* эфира и 14,4 *г* Mg-стружки) в течение 15 мин. прибавляют к охлажд. суспензии 38 *г* 1-бензоилциклопропанкарбоновой к-ты в 250 *мл* эфира, размешивают 1 час при 20°, кипятят 2 часа, охлаждают и несколько раз обрабатывают эфиром для превращения тяжелого масла в серый гранулированный осадок. Осадок прибавляют к холодному р-ру 15 *мл* конц. H_2SO_4 в 300 *мл*

воды, извлекают эфиром, эфирный слой промывают 100 *мл* воды и извлекают р-ром 12 *г* NaOH в 150 *мл* воды. Щел. р-р подкисляют 10 *мл* конц. H_2SO_4 в 100 *мл* воды, извлекают эфиром, сушат $MgSO_4$, эфир испаряют, остаток суспендируют в гексане и фильтрованием выделяют ~44 *г* **III**, т. пл. ~181° (разл., из изопропилового спирта). Смесь 30 *г* **III**, 15,2 *г* 2-диэтиламиноэтилхлорида и 350 *мл* сухого изопропилового спирта кипятят 15 час., по охлаждении отгоняют в вакууме р-ритель, остаток растворяют в 150 *мл* воды и обрабатывают р-ром 6 *г* NaOH в 50 *мл* воды, извлекают эфиром, сушат $MgSO_4$, и удалением р-рителя выделяют ~37 *г* основания **II**, которое растворяют в сухом эфире и прибавлением эфирного р-ра HCl получают ~ 40 *г* хлоргидрата **II**, т. пл. ~154—155° (из бутанова) и 174—175° (другая форма при повторной кристаллизации). Обработкой р-ра 5 *г* основания **II** в 25 *мл* ацетона р-ром 3 *г* CH_3Br в 50 *мл* ацетона получают бромметилат **II**. Аналогично получают 2-диэтиламиноэтиловый эфир 1-(α-этил-α-оксибензил)-циклопропанкарбоновой к-ты, 3-диметиламинопропиловый и 2-(пиперидил-1)-этиловый эфиры **III** и 2-диэтиламиноэтиловый эфир 1-(α-оксибензгидрил)-2-метилциклопропанкарбоновой к-ты и их соли. К охлажд. р-ру 6,7 *г* Na в 100 *мл* абс. спирта прибавляют по каплям смесь 57 *г* этилового эфира 2-теноилуксусной к-ты и 54,5 *г* этиленбромида и кипятят 6 час., по охлаждении обрабатывают р-ром 5 *г* Na в 100 *мл* спирта, кипятят 5 час. и по охлаждении разбавляют 500 *мл* воды, извлекают эфиром, эфирный слой промывают водой до нейтр. р-ции, сушат $MgSO_4$ и перегонкой выделяют 23,8 *г* этилового эфира 1-(теноил-2)-циклопропанкарбоновой к-ты (**IV**; к-та — **V**), т. кип. ~127—130°/4 *мм*, $n^{23}D$ 1,5434. 22,9 *г* **IV** прибавляют к р-ру 23 *г* KOH в 300 *мл* спирта и кипятят 2 часа, по охлаждении разбавляют 500 *мл* воды и несколько раз извлекают эфиром; водн. слой подкисляют разб. H_2SO_4 и выделившуюся к-ту извлекают эфиром, эфирный экстракт сушат $MgSO_4$ и испарением р-рителя выделяют **V**, ее суспендируют в гексане, фильтруют и кристаллизацией из 50%-ного спирта выделяют ~9,5 *г* **V**, т. пл. 139—141° (разл.). Обработкой **V** р-ром C_6H_5Br, аналогично указанному выше, получают 1-(α-окси-α-фенилтенил-2)-циклопропанкарбоновую к-ту, а из нее соответствующий 2-диэтиламиноэтиловый эфир. В. Уфимцев

29884 П. Способ получения соединений гидразина. Кунце (Verfahren zur Herstellung von Hydrazinverbindungen. Kunze Wilhelm) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 947971, 23.08.56

Патентуемые новые соединения гидразина (**I**), являющиеся лекарственными в-вами (сильно понижают кровяное давление) и промежуточными продуктами для получения последних, получают р-цией 1 моля ароматич. или гетероциклич. *o*-динитрилов с 3 молями **I** и ≥1 молем формилирующего в-ва, напр. диметилформамида (**II**), при т-рах, не превышающих значительно 100°. Смесь 128 ч. динитрила фталевой к-ты (**III**), 350 ч. **II** и 220 ч. 80%-ного гидрата **I** нагревают при размешивании в течение 1 часа до 90° (выделение NH_3), разбавляют водой, охлаждают, отфильтровывают осадок, промывают водой, сушат при 40° в вакууме, получают 142 ч., вероятно, 1-гидразин-3,4-триазолфталазина (**IV**), т. разл. 295°; **IV** легко растворим в разб. HCl с сильнокислой р-цией, NH_3 выделяет **IV** из р-ра; при долгом стоянии HCl-р-ра или при нагревании —$NHNH_2$-группа частично переходит в NH_2-группу; р-цией **IV** в спиртовой суспензии при 20° с альдегидом, напр. с *n*-хлорбензальдегидом (**V**), получают моногидразон, т. пл. 275°; 163 ч. **IV** получают также нагреванием (3 часа при 90°) 128 ч. **III**, 350 ч. 80%-ного гидрата **I** и 65 ч. HCOOH. Аналогично из 17,8 ч. нафталин-2,3-динитрила, 120 ч. **II** и 40 ч. 80%-ного гидрата **I** (9 час. при 85°) получают 12,5 ч. соединения **I** с т. разл. 315—320°, моногидразон с **V**, т. пл. 295°; из пиридин-2,3-динитрила, **II** и гидрата **I** (3 часа при 90°) получают 1-гидразин-3,4-триазол-5-азафталазин, т. пл. 240—242° (разл.) (из воды). Н. Эвергетова

29885 П. 1-изоникотинил- 2- алкенил- 2- алкилгидразины. Фокс (1-isonicotinyl-2-alkenyl-2-alkyl-hydrazine. Fox Herman Herbert) [Hoffmann-La Roche Inc.]. Пат. США 2744113, 1.05.56

Патентуются новые соединения с противотуберкулезной активностью -1-изоникотинил-2-(низший)-алкенил-2-(низший)-алкилгидразины и их соли с нетоксичными к-тами (напр., HCl, HBr, винной, лимонной и т. п.), в частности 1-изоникотинил-2-аллил-2-метилгидразин (**I**), 1-изоникотинил-2-аллил-2-этилгидразин (**II**) и 1-изоникотинил-2-аллил-2-изопропилгидразин (**III**), получаемые р-цией 1-изоникотинил-2-(низший)-алкилгидразина с низшим галоидалкенилом или галоидангидрида изоникотиновой к-ты (или его соли) с 1-(низший)-алкенил-1-(низший)-алкилгидразином, предпочтительно в присутствии связывающего к-ты в-ва. Примеры: а) К р-ру 2,3 *г* Na в 100 *мл* спирта прибавляют при перемешивании 15 *г* 1-изоникотинил-2-метилгидразина и после растворения последнего 8,5 *мл* хлористого аллила (**IV**), кипятят 30 мин., фильтруют для удаления NaCl, после упаривания фильтрата в вакууме получают **I** (масло); обработкой **I** спирт. р-ром HCl получают дихлоргидрат **I**, т. пл. 162,5—163,5° (разл.) (из изопропанола). б) Аналогично «а» из 16,5 *г* 1-изоникотинил-2-этилгидразина и 8,5 *мл* **IV** получают **II**, дихлоргидрат **II**, т. пл. 176,5—177,5° (разл.) (из изопропаноламетанола). в) Аналогично «а» из 17,9 *г* 1-изоникотинил-2-изопропилгидразина и 9 *г* **IV** получают **III**, дихлоргидрат **III**, т. пл. 188,5—189,5° (разл.) (из сп.); вместо 2,3 *г* Na можно применить 0,69 *г* Li. Н. Эвергетова

29886 П. N- 2- этилкротонил- N′- метилолмочевина. Фанчер (N-2-ethylcrotonyl-N′-methylol urea. Fancher Otis E.) [Miles Lab., Inc.]. Пат. США 2734082, 7.02.56

Патентуется N-2-этилкротонил-N′-метилолмочевина (карбромаль) (**I**), обладающая успокаивающим и снотворным действием. Пример. 54 *г* α-бром-α-этилбутирилмочевины в 600 *мл* изопропанола кипятят 3 часа при размешивании с 27,8 *г* безводн. Ag_2O, фильтруют, осадок экстрагируют 100 *мл* кипящего изопропанола и фильтруют, фильтрат упаривают, остаток перекристаллизовывают и получают 2-этилкротонилмочевину, т. пл. 191—193°, 25 *г* которой смешивают с 1 *г* соды, 35 *мл* формалина и 800 *мл* воды и кипятят 16 час.; по охлаждении выпадают кристаллы (9 *г*) (представляющие собой в основном исходный продукт), которые отделяют, фильтрат упаривают в вакууме до 300 *мл*, охлаждают, фильтруют выпадающие кристаллы, фильтрат упаривают до 100 *мл*, вновь кристаллизуют и т. д. Кристаллы 2-й и 3-й фракций (15 *г*) объединяют, перекристаллизовывают из воды, затем из 95%-ного спирта и получают **I**, спекающуюся при 124—126° и плавящуюся с выделением газа при 165—175°, содержащую 15,13% N. Ю. Вендельштейн

29887 П. Способ получения О-ацилпроизводных оксифенилтиомочевины (Verfahren zur Herstellung von neuen O-Acylderivaten der Oxyphenylthioharnstoffe) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Австр. пат. 180933, 25.01.55 [Chem. Zbl., 1956, 127, № 12, 3377 (нем.)]

О-ацилпроизводные оксифенилтиомочевины общей ф-лы $H_2NCSNHC_6H_4OR$ (R — кислотный остаток) получают р-цией при 40—80° оксифенилтиомочевин с галоидангидридами к-т в присутствии кислотосвязывающих в-в (КСВ) и р-рителей. Твердые кристаллич.

в-ва, частично обладающие сильным бактериостатич. и туберкулостатич. действием, частично применяемые как средство защиты растений. К суспензии 7,5 *г* КСВ в 40 *мл* C_6H_6 прибавляют 130 *мл* спирта и 51 *г* *п*-оксифенилтиомочевины (I) в 750 *мл* спирта, затем при 55—60°, 60 *г* монохлорангидрида диэтилтиофосфорной к-ты и нагревают 1 час при 70°; по охлаждении фильтруют, отгоняют спирт и кристаллизуют из бензола — петр. эфира. О-диэтилтионофосфорнокислый эфир I, т. пл. 109°. Соответствующие эфиры *о*-оксифенилтиомочевины, т. пл. 119°; мета-соединения, т. пл. 69°. Эфир диэтилфосфорной к-ты и I, т. пл. 105°; эфир О-диметилкарбаминовой к-ты и I, т. пл. 174°. Ю. Вендельштейн

29888 П. N-(α-Циклогексенилбензил)-пиперазины и способ их получения. Балцли, Расселл (N-(α-cyclohexenyl benzyl)-piperazines and method of making. Baltzly Richard, Russell Peter B.) [Burroughs Wellcome & Co. (USA) Inc.]. Пат. США 2748127, 29.05.56

Патентуются N-алкил-N′-(α-Δ^1-циклогексенилбензил)-пиперазины (I), получаемые при взаимодействии 2-*цис*-α-(N-алкил- N′-пиперазино) -бензилциклогексанолов (II) с хлорангидридами таких сульфоновых к-т, как *п*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ (III), $C_6H_5SO_2Cl$, *п*-$BrC_6H_4SO_2Cl$, CH_3SO_2Cl, $C_2H_5SO_2Cl$, в присутствии р-рителя — ароматич., гетероциклич. основания. Смесь 17 *г* II (алкил есть метил), 31 *г* III и 100 *мл* пиридина оставляют на 100 час., выливают на 700 *г* льда, подщелачивают Na_2CO_3 и извлекают эфиром; эфирный экстракт промывают водой и получают I, где алкил есть метил (Ia), выход 11 *г*, т. кип. 90—95°/1 *мм*; N-йодэтилат, т. пл. 185° (разл.); N-йодизопропилат, т. пл. 189—190° (разл.). Аналогичным образом получают: N-метил-N′-(α- Δ^1- циклогексенил- 3- метоксибензил) -пиперазин, т. кип. 70—75°/0,2 *мм*; N-йодэтилат, т. пл. 193—194° (разл.); I, где алкил есть этил, т. кип. 63—65°/0,002 *мм*; N-йодэтилат, т. пл. 211—212° (разл.). Соли I с соляной, бромистоводородной, яблочной, янтарной, лимонной, фосфорной и другими к-тами обладают противогистаминными свойствами; N-четвертичные соли I действуют как спазмолитики. А. Травин

29889 П. Способ получения производных 5-ациламино-4-метилпиримидина. Танака, Сукава, Некамори, Мино [Такэда якухин когё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 8420, 21.12.54

Производные 5-ациламино-4-метилпиримидина общей ф-лы N=C(OH)C(NHCOR)=C(CH_3)N=CX (X — H, алкил, амино-, окси- или метилмеркаптогруппа; R — H или алкил) получают конденсацией сложных эфиров α-ациламино-β-кетомасляной к-ты с в-вами общей ф-лы $H_2NC(X)=NH$. К р-ру 4,2 *г* Na в 85 *мл* чистого спирта прибавляют 11,8 *г* хлоргидрата ацетамидина, размешивают 10 мин. и отделяют NaCl; к фильтрату прибавляют 23 *г* этилового эфира α-ацетамино-β-кетомасляной к-ты (I; к-та — II), оставляют стоять 16 час., кипятят 4 часа, отделяют NaCl, охлаждают, разбавляют 80 *мл* воды, подкисляют HCl (к-той) до pH 5, отгоняют в вакууме воду и спирт, остаток извлекают горячим спиртом и охлаждением экстракта выделяют 13,5 *г* 5-ацетиламино-2,6-диметил-4-оксипиримидина, иглы, т. пл. 275—277°. К р-ру 1,15 *г* Na в 20 *мл* спирта прибавляют 4,5 *г* углекислого гуанидина (III), нагревают 30 мин. и отфильтровывают Na_2CO_3; к фильтрату прибавляют 9,35 *г* I, оставляют 16 час. стоять, нагревают 8 час. на водяной бане, по охлаждении отгоняют в вакууме спирт, к остатку прибавляют 45 *мл* 1 н. NaOH, отделяют нерастворившуюся часть, р-р обрабатывают активированным углем и нейтр-цией CH_3COOH выделяют 4,9 *г* кристаллич. в-ва, кристаллизацией которого из CH_3OH выделяют 3,4 *г* 5-ацетиламино-2-амино-6-метил-4-оксипиримидина, иглы, т. пл. 295—298° (разл.). Аналогично при нагревании III с другими сложными эфирами II получают соответствующие производные пиримидина. К смеси 0,72 *г* тиомочевины, 0,5 *мл* воды и 0,7 *г* диметилсульфата прибавляют р-р 0,5 *г* NaOH в 1 *мл* воды и 1,87 *г* I, оставляют стоять 16 час., нагревают 1 час на водяной бане, отфильтровывают нерастворившуюся часть и нейтр-цией фильтрата CH_3COOH выделяют 0,7 *г* 5-ацетиламино- 2-метилмеркапто-6-метил- 4-оксипиримидина, иглы, т. пл. 248—252° (из кипящей воды). С. Петрова

29890 П. Замещенные пиразины и способ их получения. Грин (Substituted pyrazines and their method of preparation. Green Arthur [American Cyanamid Co.]. Канадск. пат. 517307, 11.10.55

Патентуется способ получения соединений общей ф-лы (I) (R — H или OH, X — галоид, R′ — атомы, образующие фенилен- или пиримидиновое кольцо), р-цией диаминопиримидина или диаминобензола с со-

R′ N CH₂—N⁺ CH₃ CH₂CH₂OH X⁻ N R S I

седними NH_2-группами с 2,3-дигалоидпропионовым альдегидом, 1,1,3-тригалоидацетоном или галоидпировиноградной к-той, и 4-метил-5-(β-оксиэтил)-тиазолом (II) в присутствии р-рителя, в частности получение йодистого N-[(2-амино-4-оксиптеридил-6)-метил]-4′-метил-5′-(β-оксиэтил)-тиазолия (III) нагреванием 2,4,5-триамино-6-оксипиримидина с продуктом р-ции 1,1,3-трибромацетона и II в водн. р-ре в присутствии йодида щел. металла. Патентуются также соединения ф-лы I и, в частности, III. Ю. Вендельштейн

29891 П. Способ получения новых пиразолонов. Перш, Буршкис (Verfahren zur Herstellung neuer Pyrazolone. Persch Walther, Burschkies Karl) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 950638, 11.10.56

Новые пиразолоны получают конденсацией α-циклопентилацетоуксусного эфира (I) или α-циклопентенилацетоуксусного эфира (II) с фенилгидразином (III) или N-алкил-N′-фенилгидразинами и обработкой полученных продуктов алкилирующими в-вами. Новые в-ва, содержащие циклопентиловый или циклопентениловый остаток в положении 4 пиразолонового кольца, являются более активными жаропонижающими, чем известные пиразолоны с алкилом в положении 4. Примеры: а) 54 *г* III медленно нагревают при размешивании с 98,4 *г* II до 140°, выдерживают при этой т-ре 3 часа, охлаждают, размешивают с 300 *мл* эфира (IV), декантируют IV, остаток промывают холодным IV, сушат и кристаллизуют из разб. спирта, получают 1-фенил-3-метил-4-циклопентенилпиразолон-5 (V), т. пл. 135°. б) Аналогично «а» из 54 *г* III и 100 *г* I получают 1-фенил-3-метил-4-циклопентилпиразолон-5, т. пл. 136° (из метанола); в) аналогично, «а» из 66 *г* метилфенилгидразина и 100 *г* I получают 1-фенил-2,3-диметил-4-циклопентилпиразолон-5, т. кип. 195—200°/0,5 *мм*, т. пл. 126°; г) К р-ру 20 *г* V в 20 *мл* метанола прибавляют 20 *г* CH_3J и нагревают 6 час. под давлением при 110°, продукт р-ции обрабатывают метанолом, р-р обесцвечивают животным углем, р-ритель отгоняют, остаток — йодгидрат метилированного основания — растворяют в воде и осаждают разб. р-ром NaOH; осадок экстрагируют $CHCl_3$, р-ритель удаляют, остаток перегоняют в вакууме, получают 1-фенил-2,3-диметил-4-циклопентенилпиразолон-5, т. кип. 185°/0,3 *мм*, масло, кристаллизующееся при охлаждении. Ю. Вендельштейн

29892 П. Способ получения производных изоаллоксазина. Сато [Токио когё Дайгаку Гакутё]. Японск. пат. 3328, 9.06.54

Производные изоаллоксазина получают конденсацией борнокислого комплексного соединения 2-(*d*-рибозидоамино)-4,5-диметилазобензола (I) с аллоксаном или аллоксантином, идущей при каталитич. восстановлении этих соединений в органич. р-рителе, и последующим удалением 2 атомов H путем окисления. Патентуется также получение I р-цией *d*-рибозы, H_3BO_3 и 2-амино-4,5-диметилазобензола (II) или электролитич. восстановлением смеси *d*-рибонолактона, H_3BO_3 и II. В частности I, получают нагреванием *d*-рибозы, H_3BO_3 и II в смеси воды, спирта и ацетона 2 часа при 40—45°, после чего охлаждают и оставляют стоять. 40 *г* I и 18 *г* аллоксана суспендируют в 400 *мл* CH_3OH, прибавляют 10 *г* скелетного Ni и конденсируют при каталитич. восстановлении H_2 при высоком давлении, по окончании р-ции отфильтровывают катализатор, к фильтрату прибавляют H_2O_2 для дегидрирования полученного продукта, упаривают в вакууме и кристаллизацией остатка из 5%-ной CH_3COOH выделяют 28—30 *г* витамина B_2, желтые кристаллы, т. пл. 280—281° (разл.). С. Петрова

29893 П. **Способ получения новых соединений циклоалкангидронафталинового ряда** (Verfahren zur Herstellung neuer Cycloalkanohydronaphthalinverbindungen) [Ciba A.-G.]. Австр. пат. 182709, 10.11.55 [Chem. Zbl., 1956, 127, № 12, 3380 (нем.)]

Способ основан на конденсации 3-этенилциклогексенона-2 (I) с алициклич. 1,3-дикетонами в присутствии щел. агента и циклизации в присутствии сильной к-ты образующегося 4,10-секкогидронафталинового соединения. Смесь 17 *г* 2-метил-I (т. кип. 70—80°/0,4 *мм*), 17 *г* 2-метилциклогександиона-1,3, 10 *г* диэтиламина, 30 *мл* абс. *трет*-бутанола и 25 *мл* абс. C_6H_6 нагревают в трубке 110 час. при 105—115°; получают $\Delta^{8,14}$-8,11-диметил-1,7-дикето-12-оксидодекагидрофенантрен (II), выход 13,7 *г*, т. пл. 171°. Смесь 10 *г* II, 2,5 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ и 150 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 2,5 часа; получают $\Delta^{8,14,12,13}$-8,11-диметил-1,7-дикетодекагидрофенантрен, выход 7,6 *г*, т. пл. 66—88°. Аналогично получают $\Delta^{8,9}$-3,8-диметил-4,7-дикето-3,4-[3′-кетоциклопентано- (2′,1′)]-4,10-секкооктагидронафталин, т. пл. 82,5—83,5°, и $\Delta^{4,10,8,9}$-3,8-диметил-7-кето-3,4-[3′-кетоциклопентано-(2′,1′)]-гексагидронафталин, т. пл. 89—90°. Соединения ряда $\Delta^{8,9}$-7-кето-3,4-[3′-кетоциклоалкано-(2′,1′)]-гидронафталина применяют для синтеза стероидов или стероидоподобных в-в. А. Травин

29894 П. **Способ восстановления 1,3-диметил-4-амино-5-нитрозоурацила и формилирования до 1,3-диметил-4-амино-5-формиламиноурацила.** Карстенс, Клемм (Verfahren zur Reduktion von 1,3-Dimethyl-4-amino-5-nitrosouracil und Formylierung zum 1,3-Dimethyl-4-amino-5-formylaminouracil. Carstens Ernst, Klemm Kurt). Пат. ГДР 13192, 4.05.57

1,3-диметил-4-амино-5-нитрозоурацил (I) количественно восстанавливают р-ром $(NH_4)_2S$ до 1,3-диметил-4,5-диаминоурацила (II), кипячением удаляют NH_3, подкислением HCOOH полученной смеси II с S переводят II в р-р, отфильтровывают S и последующим нагреванием р-ра при 60—95° формилируют II с образованием 1,3-диметил-4-амино-5-формиламиноурацила (III). 50,5 *г* I затирают с 50 *мл* воды, прибавляют по каплям 204 *мл* 20%-ного р-ра $(NH_4)_2S$, кипячением удаляют NH_3, при pH 8 охлаждают, прибавляют 15 *мл* 85%-ной HCOOH для растворения II, отфильтровывают S и нагреванием фильтрата в течение 1 часа при 95° получают III, выход 92,2% (на нитрозосоединение). К 187 *мл* 20%-ного р-ра $(NH_4)_2S$ понемногу прибавляют 50,5 *г* I, кипятят до pH 8 для удаления NH_3, прибавляют 15 *мл* 85%-ной HCOOH для растворения II, отфильтровывают S и формилированием фильтрата в течение 1 часа при 95° получают III, выход 91,3%. III пригоден в качестве промежуточного продукта синтеза теофиллина и кофеина.

В. Уфимцев

29895 П. **Эфир никотиновой кислоты.** Фанд, Брокан (Nicotinic acid ester. Fand Theodore I., Broh-Kahn Robert H.) [Nepera Chemical Co., Inc.]. Пат. США 2750390, 12.06.56

Патентуется новый эфир никотиновой к-ты (I) и 3-*о*-толокси-1,2-пропандиола (II) (мефенезина) — 1-(2-окси-3-толокси)-пропилникотинат (III), и его соли с к-тами, напр. хлоргидрат, обладающие расслабляющим мышцы действием, более продолжительным и более активным, чем II, и способ получения III р-цией эквимолекулярных кол-в II и I или ее ангидрида или хлорангидрида в среде инертного р-рителя. Пример (в вес. ч.). 177 хлоргидрата I, 182, 2 II и 500 пиридина нагревают 1 час на водяной бане, р-ритель отгоняют в вакууме, к остатку прибавляют 5000 воды, обрабатывают избытком $NaHCO_3$, исчерпывающе экстрагируют эфиром; эфирные экстракты сушат Na_2SO_4, фильтруют, эфир отгоняют, остаток извлекают эфиром, прибавляют избыток эфирного р-ра HCl, жидкость сливают с осадка, последний растирают с 800 метанола до кристаллизации осадка, прибавляют избыток безводн. эфира, фильтруют, промывают смесью эфир-метанола, получают с колич. выходом хлоргидрат III, т. пл. 163—164°. Хлоргидрат превращают в основание III растворением в воде, нейтр-цией водн. р-ром $NaHCO_3$, экстрагированием выделяющегося масла эфиром, отгонкой эфира; масло закристаллизовывается при 20°; т-ра плавления III 79—80°. Основание III нейтр-цией соответствующей к-той в р-рителе, напр. в воде, и выпариванием р-ра можно легко превратить в терапевтически ценные соли, напр. бромгидрат, сульфат и т. п. Н. Эвергетова

29896 П. **Изоникотиноилгидразон 2,2-диметил-3-оксипропионового альдегида.** Андерсон [(2,2-dimethyl-3-hydroxy-propylidene-1) hydrazone of isonicotinic acid hydrazide. Anderson Floyd E.] Пат. США 2743276, 24.04.56

Патентуются в качестве противотуберкулезных препаратов изоникотиноилгидразоны, $RCONHN{=}CHC(R^1)(R^2)CH_2OR^3$ (I), где R — пиридил-4, R^1 и R^2 — H, OH, алкил, алкокси или CH_2OH-группа, R^3 — H или алкил. Препараты получают нагреванием (100°, 0,5—3 часа) гидразида изоникотиновой к-ты (II) с алифатич. альдегидами ф-лы $OHC{-}C(R^1)\cdot(R^2)^5{-}CH_2OR^3$ (R^1, R^2, R^3 имеют вышеуказанное значение) в воде или водн. р-рах спирта, CH_3OH и диоксана. Смесь 2,69 *г* II, 2 *г* α,α-диметил-β-оксипропионового альдегида и 25 *г* воды нагревают 2 часа при ~ 100°; получают I ($R^1 = R^2 = CH_3$, R^3 — H), т. пл. 195—196° (из сп.). Аналогично получают следующие I (указаны R^1, R^2, R^3): CH_3, $OHCH_2$, H; H, H, C_2H_5; H, H, CH_3; H, OH, H; H, OCH_3, CH_3; CH_3, CH_3, CH_3; CH_3, CH_3, C_2H_5; H, OC_2H_5, C_2H_5; H, H. H. Насыщ. соединения, получаемые при каталитич. гидрировании I над Pt или Pd, также обладают противотуберкулезным действием. А. Травин

29897 П. **Способ получения изоникотиновой кислоты.** Хаядзу [Санкё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 2835, 24.05.54

Изоникотиновую к-ту (I) получают разложением при нагревании *п*-толуолсульфоната 1-(3-холестерил)-пиридиния (II) и последующим окислением полученного 4-(3-холестерил)-пиридина (III). 2 *г* II, т. пл. 233—234°, разлагают нагреванием при 250—260°/10 *мм* с отгонкой 0,6 *г* III ф-лы $C_{32}H_{49}N$, масло; или 2 *г* II нагревают в течение 1 часа при 250—260°, затем нагревают 1 час при 80° с 20%-ным р-ром NaOH, извлекают эфиром и перегонкой выделяют 0,6 *г* III. 500 *мг* III в 10 *мл* воды при 100° окисляют 50 *мл* 2%-ного р-ра $KMnO_4$, через 20 мин. окраска $KMnO_4$ исчезает, р-р

охлаждают, фильтруют и фильтрат упаривают до 10 *мл*, обесцвечивают активированным углем, фильтруют и упаривают досуха. Остаток растворяют в небольшом кол-ве горячей воды, подкисляют разб. H_2SO_4, насыщают $CuSO_4$ и отделяют осадок, который при перемешивании вносят в 70 *мл* воды, нагревают на водяной бане, р-р насыщают H_2S, отфильтровывают CuS и промывают горячим. Фильтрат и промывные воды соединяют, упаривают на водяной бане и кристаллизацией из кипящей воды выделяют ~70 *мг* I, т. пл. 310—315°. 100 *мг* I, 5 *мл* CH_3OH и 0,3 *мл* конц. H_2SO_4 кипятят 4 часа, отгоняют в вакууме CH_3OH, остаток подщелачивают 20%-ным р-ром NaOH и извлекают эфиром, отгонкой эфира выделяют ~ 80 *мг* метилового эфира I, масло. К последнему прибавляют 3 *мл* 25%-ного водн. NH_3 и 2 *мл* спирта, оставляют стоять 24 часа, NH_3 и спирт отгоняют и кристаллизацией остатка из спирта выделяют 25 *мг* амида I, т. пл. 154—159°. С. Петрова

29898 П. Окисление смеси оснований из каменноугольной смолы. Баркер, Ибел (Oxidation of mixed tar bases. Barker Robert S., Ebel Robert H.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2748138, 29.05.56

Предложен способ получения изоникотиновой к-ты (I), основанный на обработке смеси γ-(II) и β-пиколина (III) формалином (IV) и окислении образующейся при этом смеси метилольных производных II (V). Смесь 100 *г* 37%-ного IV, 45 *г* пиридиновых оснований (состоящих из 51% II, 36% III и 13% 2,6-лутидина), 5 *г* H_3BO_3 и 1 *г трет*-бутилпирокатехина нагревают в автоклаве 45 мин. при 200—225°, охлаждают за 1 час до 150°, упаривают при 120° и остаток кипятят с двойным кол-вом (по отношению к метилольным производным) 70%-ной HNO_3. Через некоторое время медленно прибавляют половинное (к весу остатка) кол-во 100%-ной HNO_3, кипятят до окончания р-ции, упаривают при 130°, подщелачивают, отгоняют с паром непрореагировавший III, обесцвечивают углем и подкисляют HCl (к-той) до pH 3,5; получают I. Приведены также некоторые модификации описанного выше способа. А. Травин

29899 П. Способ получения имидазолинов. Мишель Японск. пат. 627, 4.02.54

Замещенные или незамещ. в ароматич. ядрах 2-(N,N-дифениламинометил)-имидазолины общей ф-лы (I), в которой фенильные ядра могут содержать заместители $(C_6H_5)_2NCH_2C{=}NCH_2CH_2NH$ и их соли с минер. к-тами, получают конденсацией замещ. или незамещ. в ароматич. ядрах N,N-дифениламиноуксусных к-т, их функциональных производных или образующих их соединений, с алкилендиаминами, аминогруппы которых находятся у соседних атомов C. В частности, патентуется применение следующих соединений: *м*-замещенных N,N-дифениламиноуксусных к-т, N-(*п*-метилфенил)-N-(*м'*-оксифенил)-аминоуксусной к-ты и их функциональных производных, и 1,2-этилендиамина (II). 238,3 вес. ч. N-(*п*-метоксифенил)-N-фенилацетонитрила (III) [исходную для его синтеза N-(*п*-метоксифенил)-N-фениламиноуксусную к-ту получают р-цией *п*-метоксидифениламина с CH_2O и HCl в среде лед. CH_3COOH] и 72,1 вес. ч. II расплавляют при 93—95°, вводят ~1 вес. ч. H_2S и нагревают на водяной бане до прекращения выделения NH_3. Отгоняют в вакууме избыток II, остаток извлекают горячим спиртом, к экстракту прибавляют избыток спиртового р-ра HCl, фильтруют и прибавлением этилацетата выделяют хлоргидрат IV {(IV — 2-[N-(*п*-метоксифенил)-N-фениламинометил]-имидазолин} т. пл. 178—181°; обработкой его водн. р-ра NH_4OH или р-ром соды получают основание IV, т. пл. 109—111° (из сп.). Хлоргидрат IV также может быть аналогично получен нагреванием до прекращения выделения NH_3 следующих смесей в-в: а) 119 вес. ч. III, 33 вес. ч. II и 2 вес. ч. CS_2 (до конечной т-ры 115°); б) 27,2 вес. ч. N-(*п*-метоксифенил)-N-фениламиноацеттиоамида [для его получения III нагревают 4 часа при 120° со спирт. р-ром NH_3 и CS_2] и 6,6 вес. ч. II при 120°; в) 29,1 вес. ч. хлоргидрата N-(*п*-метоксифенил)-N-фениламино-ацетамидина и 7 вес. ч. II при 100°; г) 32 вес. ч. хлоргидрата N-(*п*-метоксифенил)-N-фениламино-ацетиминоэтилового эфира и 7 вес. ч. II. К р-ру 23,8 вес. ч. III в 100 вес. ч. эфира прибавляют 5 вес. ч. абс. спирта и при охлаждении приливают эфир. HCl (3,8 вес. ч. HCl), получают хлоргидрат N-(*п*-метоксифенил)-N-фениламиноацетиминоэтилового эфира. 11,91 вес. ч. III и 11,61 вес. ч. моно-*п*-толуолсульфоната II нагревают в атмосфере N_2 в течение ~ 1 часа при 200° до окончания выделения NH_3, по охлаждении мелко измельчают и обрабатывают разб. р-ром поташа, извлекают эфиром, эфир. экстракт извлекают разб. HCl и нейтр-цией поташем вновь осаждают IV, извлекают эфиром, удаляют р-ритель и кристаллизацией остатка из смеси спирта с эфиром выделяют основание IV, выход 80%. 57,1 вес. ч. этилового эфира N-(*п*-метоксифенил)-N-фениламиноуксусной к-ты кипятят 10 час. при 125—135° с 40 вес. ч. II, образовавшийся спирт и избыток II отгоняют в вакууме водоструйного насоса, полученный осадок [N-(*п*-метоксифенил)-N-фениламиноацетил]-этилендиамина смешивают с 84 вес. ч. CaO и нагревают 24 часа при 200—230°. Продукт несколько раз извлекают кипящим абс. спиртом, к экстракту прибавляют спирт. HCl до кислой р-ции на конго, упаривают и прибавлением этилацетата выделяют хлоргидрат IV. В смесь 14,02 вес. ч. N-(*п*-метилфенил)-N-(*м'*-ацетоксифенил)-аминоацетонитрила (V) и 6,01 ч. II вводят ~ 0,1 вес. ч. H_2S, нагревают на водяной бане до окончания выделения NH_3, продукт 2 раза извлекают спиртом, отгоняют р-ритель, а затем остаток после отгонки обрабатывают этилацетатом и разб. HCl, упаривают в вакууме и кристаллизуют из спирта, получают хлоргидрат 2-[N-(*п*-метилфенил)-N-(*м'*-оксифенил)-аминометил]-имидазолин (VI), т. пл. 240°; обработкой NH_4OH его переводят в основание VI, т. пл. 174—175°. В смесь 11,91 вес. ч. N-(*п*-метилфенил)-N-(*м'*-оксифенил)-аминоацетонитрила [полученного из V] и 7,21 вес. ч. II вводят 0,3 вес. ч. H_2S, нагревают на водяной бане до прекращения выделения NH_3 и аналогично выделяют хлоргидрат VI. К суспензии 44,3 вес. ч. Na-соединения N-(*п*-метилфенил)-N-(*м'*-оксифенил)-амина в 250 объемн. ч. абс. C_6H_6 при перемешивании в течение нескольких часов при 20° приливают 16,1 вес. ч. CH_3COCl, бензольный р-р промывают разб. р-ром NaOH и водой, отгоняют р-ритель, сушат и кристаллизацией из разб. спирта получают N-(*п*-метилфенил)-N-(*м'*-ацетоксифенил)-амин (VII). Смесь 150 объемн. ч. лед. CH_3COOH, 24,13 вес. ч. VII, 30 объемн. ч. воды, 4,74 вес. ч. 95%-ного параформальдегида и 13,02 вес. ч. KCN перемешивают 12 час. при 40°, выливают в 500 объемн. ч. воды и извлекают эфиром, экстракт промывают водой, р-ром соды и водой, получают V. С. Петрова

29900 П. Способ получения новых производных ксантина. Дебель, Шпигельберг (Verfahren zur Herstellung neuer Xanthinderivate. Doebel Karl, Spiegelberg Hans) [F. Hoffman — La Roche & Co. A.-G.]. Пат. ФРГ 949470, 20.09.56

По патентуемому способу новые производные 1,3-диалкилксантина получают р-цией 2-хлорбутанона-3 с солью 1,3-диалкилксантина, напр. с щел. солью I (I — теофилин), при нагревании в присутствии органич. р-рителя, напр. спирта. Патентуемые соединения обладают значительной растворимостью в воде, позво-

ляющей получать водн. р-ры конц-ий до 20%, обладают действием, подобным I, и являются промежуточными продуктами для синтеза соединений с активностью I. Пример. 20 вес. ч. Na-I суспендируют при размешивании в 150 об. ч. спирта, к суспензии прибавляют в течение 10 мин. 11 вес. ч. 2-хлорбутанона-3 и кипятят при размешивании до превращения всего Cl в NaCl, который отфильтровывают, из фильтрата удаляют в вакууме спирт, остаток перекристаллизовывают из смеси метанола с эфиром или из очень малого кол-ва спирта и получают 7-(3-кето-2-бутил)-I, т. пл. 118—120° (без поправки), фенилгидразон, т. пл. 168—170°. Ю. Вендельштейн

29901 П. **(—) 3-окси-N-пропаргилморфинаны. Грюсснер, Шнидер** ((—)-3-hydroxy-N-propargyl-morphinanes. Grüssner Andreas, Schnider Otto) [Hoffmann-La Roche Inc.]. Пат. США 2740788, 3.04.56

Патентуется (—)-3-окси-N-пропаргилморфинан (I), его бромгидрат (II) и тартрат (III), устраняющие, так же как и известные N-аллилнорморфин (IV) и (—)-3-окси-N-аллилморфинан (V), торможение дыхания при применении препаратов с активностью морфина, но значительно менее токсичны, чем IV и V, и в отличие от последних только в очень больших дозах ослабляющие анальгетич. действие препаратов с активностью морфина. Патентуемые соединения получают нагреванием (—)-3-оксиморфинана (VI) с галоидным пропаргилом в органич. р-рителе (предпочтительно в смеси бутанола и бзл.) в присутствии кислотосвязывающего в-ва, предпочтительно безводн. щел. карбоната. Пример: 219 вес. ч. VI растворяют в 6000 об. ч. смеси бутанола и C_6H_6. (1 : 1) при 60° и, после медленного прибавления 90 об. ч. пропаргилбромида, размешивают при слегка повышенной т-ре в присутствии 126 вес. ч. безводн. K_2CO_3; теплый р-р фильтруют и концентрируют в вакууме, остаток растворяют в 6600 об. ч. I н. HCl, обрабатывают углем и фильтруют, бесцветный р-р подщелачивают конц. NH_3 по фенолфталеину, выделившее основание извлекают хлф., экстракт сушат Na_2SO_4, хлф. удаляют в вакууме, остаток кристаллизуют из спирта, получая I, т. пл. 198—200°. Растворимый в воде II кристаллизуют из смеси метанол — эфир, т. пл. 160—161°, $[\alpha]^{20}D$ —63° (*c*-3, в сп.). III т. пл. 184° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ —45,7° (*c*-3,5, в воде). Ю. Вендельштейн

29902 П. **Способ получения флороглюцинов, моноацилированных в ядре. Ридль** (Verfahren zur Herstellung von kern-mono-acylierton Phloroglucinen. Riedl Wolfgang). Пат. ФРГ 941372, 12.04.56

Моноацилированные в ядре флороглюцины и их при атомах O и (или) C алкилированные производные получают р-цией флороглюцина или его соответствующих производных с хлорангидридами карбоновых к-т и $AlCl_3$, которую проводят в среде CS_3 в присутствии нитробензола (I) в кол-ве только достаточном для образования активного растворимого комплекса. 15 *г* высушенного при 120° флороглюцина суспендируют в 60 *мл* CS_2, прибавляют 48 *г* тонкорастертого $AlCl_3$ и в течение 30 мин. при размешивании приливают 30 *мл* I, а затем в течение 30 мин. при кипении 13 *г* хлорангидрида изомасляной к-ты, охлаждают 30 мин. при 30° и выливают вязкую реакционную массу на 500 *мл* ледяной воды, содержащей 20 *мл* конц. HCl. Оттоняют с водяным паром р-рители, горячий р-р фильтруют от небольшого кол-ва смолы, которую еще раз кипятят с водой, при охлаждении выпадает 25 *г* флоризобутирофенона, выход 53,5%, т. пл. 138° (из воды). Аналогично с применением, вместо хлорангидрида масляной к-ты, соответствующих хлорангидридов получают следующие производные флороглюцина (приведены наименование продукта, выход в % и т. пл. в °C); флорацетофенон, 30, 219; флорфенацетофенон, 40, 163; флорбутирофенон, 53, 180; флоризовалерофенон, 47, 145; флоркапрофенон, 51, 118; флоризокапрофенон, 67, 122; флоркаприлофенон, 45, 128; 3-метилфлорбутирофенон, 41, 155; 3-метилфлоризобутирофенон, 51, 160. К р-ру 0,67 *г* 1-метилового эфира 2-метилфлороглюцина и 1,74 *г* $AlCl_3$ в 4 *мл* CS_2 и 3 *мл* I приливают 0,5 *г* хлорангидрида масляной к-ты и после аналогичной обработки перегонкой с паром выделяют 0,7 *г* 4-метилового эфира 3-метилфлорбутирофенона (аспидинол), выход 71,5%, призмы, т. пл. 141° (из гептана); аналогично получают 4-метиловый эфир 3-метилфлоризобутирофенона, выход 69%, иглы, т. пл. 142° (из гептана или разб. спирта). К суспензии 0,5 *г* 3,3-диметилциклогексен-1-ол-2-диона-4,6 (филициновая к-та) и 0,86 *г* $AlCl_3$ в 2 *мл* CS_2, приливают по каплям 2 *мл* I, при кипении в течение 0,25—0,5 часа приливают 0,25 *г* CH_3COCl, охлаждают 0,5—1 час и выливают на 15 *мл* ледяной воды, содержащей 2 *мл* конц. HCl, через 15 мин. прибавляют немного эфира и отделяют водн. слой, содержащий Al-соединение получаемого в-ва, водн. слой промывают взбалтыванием с эфиром, фильтруют и подкислением 7 *мл* конц. HCl выделяют 1-ацетил-3,3-диметилциклогексен-1-ол-2-дион-4,6 (филициновая к-та — этанон), выход 7,8%, октаэдры, т. пл. 176° (из воды). Аналогично с применением, вместо CH_3COCl, соответствующих хлорангидридов получают: 1-(*н*-бутирил)-3,3-диметилциклогексен-1-ол-2-дион-4,6 (филициновая к-та — бутанон), выход 13,8%, призмы, т. пл. 97° (из гексана); 1-ацетил-3,3,5-триметилциклогексен-1-ол-2-дион-4,6 (метилфилициновая к-та — этанон), выход 38%, т. пл. 161° (из разб. сп.); 1-(*н*-бутирил)-3,3,5-триметилциклогексен-1-ол-2-дион-4,6 (метилфилициновая к-та — бутанон), выход 31,6%, призмы, т. пл. 90—92° (из гексана); 1-изобутирил-3,3,5-триметилциклогексен-1-ол-2-дион-4,6 (метилфилициновая к-та — изобутанон), выход 51,5%, призмы, т. пл. 99—100° (из ацетона + + вода или гексана). К р-ру 2 *г* 3,3,5,5-тетраметилциклогексен-1-ол-2-диона-4,6 (тетраметилфлороглюцин) и 2,92 *г* $AlCl_3$ в 8 *мл* CS_2 и 8 *мл* I приливают 1,3 *г* CH_3COCl, подвергают обычной переработке выделяют 1-ацетил-3,3,5,5-тетраметилциклогексен - 1-ол-2-дион-4,6 (тетраметилфлорацетофенон), выход 5%, т. пл. 54° (из разб. CH_3OH). Аналогично с применением 1,98 *г* хлорангидрида изовалериановой к-ты (вместо CH_3COCl) получают 1-изовалерил-3,3,5,5-тетраметилциклогексен-1-ол-2-дион-4,6 (лептоспермон), выход 27,3%, масло; его анилинопроизводное, т. пл. 91° (из петр. эф.). Получаемые в-ва находят применение для приготовления физиологически активных средств. В. Уфимцев

29903 П. **Способ получения замещенных 4-оксигидринденов. Грасхоф** (Verfahren zur Herstellung von substituierten 4-Oxyhydrindenen. Graßhof Herbert) [Fa. M. Woelm]. Пат. ФРГ 951629, 31.10.56

Замещенные 4-оксигидриндены получают восстановлением 4-оксигидриндонов-3, которые могут содержать в качестве заместителей, только Cl и (или) алкил. 264 *г* 4-окси-7-хлоргидриндона-3 (полученного из *п*-хлорфенола и β-хлорпропионовой к-ты) кипятят с 480 *г* амальгамированной (водн. р-ром 24 *г* $HgCl_2$ в течение 1 часа) Zn-стружки, 1200 *мл* конц. HCl и 240 *мл* лед. CH_3COOH, через 8 час. приливают 480 *мл* конц. HCl и кипятят еще 4 часа, по охлаждении отфильтровывают осадок и промывают водой, сушат и извлекают низкокипящим петр. эфиром, удаляют р-ритель и остаток кристаллизуют из разб. CH_3COOH, получают 173 *г* 4-окси-7-хлоргидриндена, т. пл. 87—90°. 700 *г* 1,5-диметил-4-окси-7-хлоргидриндона-3 (из 4-хлор-*о*-крезола и кротоновой к-ты) кипятят 12 час. с 1000 *г* амальгамированной Zn-стружки, 0.5 *л* лед. CH_3COOH и 3,5 *л* конц. HCl (сначала прибавляют ²/₃ конц. HCl, а остаток через 8 час.), масляный слой отделяют и

перегонкой в вакууме выделяют 520 *г* 1,5-диметил-4-окси-7-хлоргидриндена, т. пл. 53—60°. Аналогично из 920 *г* 1-этил-4-окси-7-хлоргидриндона-3 (из *п*-хлорфенола и α-бромвалериановой к-ты), 1300 *г* амальгамированной Zn-стружки, 0,7 *л* лед. CH_3COOH и 4,6 *л* конц. HCl получают 1-этил-4-окси-7-хлоргидринден, т. кип. 164—165°/20 *мм*. К р-ру 25 *г* $LiAlH_4$ в 600 *мл* абс. эфира постепенно приливают при размешивании р-р 25 *г* 1,6,7-триметил-4-оксигидриндона-3 в 100 *мл* абс. эфира, нагревают несколько часов, разлагают влажным эфиром и водой, осадок отфильтровывают и промывают эфиром, переводят в горячий высококипящий петр. эфир, по охлаждении отфильтровывают немного в-ва с т. пл. 125—126°; из фильтрата удаляют р-ритель и перегонкой в вакууме выделяют 1,6,7-триметил-4-оксигидринден, т. пл. 82° (из петр. эф.). Полученные замещ. 4-оксигидриндены обладают низкой токсичностью и высоким противоглистным действием (приведены данные биологич. испытаний) и не вызывают повреждения слизистой оболочки желудка; они обладают также высокой бактерицидной активностью против грамотрицательных бактерий и спороносителей и пригодны для лечения гангрены зубов или при оперативном вскрытии воспаленных полостей. В. Уфимцев

29904 П. Способ получения активированного сульфатиазола. Хэги, Окэда [Нихон сода Кабусики Кайся]. Японск. пат. 3680, 30.05.55

Активированный 2-(*п*-аминобензолсульфамидо)-тиазол (I) получают нагреванием водн. р-ра I с соединением алифатич. альдегида или кетона с $NaHSO_3$. Смесь 5,1 ч. I и 177 ч. воды нагревают до кипения и полного растворения, прибавляют 3,5 ч. соединения *н*-масляного альдегида с $NaHSO_3$, кипятят еще 5 мин., фильтруют и быстрым охлаждением выделяют 2,5 ч. активированного I, кристаллич. порошок, т. пл. 195—197°. Аналогично из 5,1 ч. I, 177 ч. воды и 3,2 ч. соединения ацетона с $NaHSO_3$ (кипячение, 10 мин.) получают 2,5 ч. активированного I. С. Петрова

29905 П. Способ получения продуктов конденсации сульфагуанидина. Мартин, Рихтер, Зибер (Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten des Sulfaguanidins. Martin Henry, Richter Carl, Sieber Peter) [Cilag A.-G.]. Пат. ФРГ 949885, 27.09.56

Патентуемые новые препараты, получаемые конденсацией гуанидида *п*-аминобензолсульфокислоты (I) (сульфагуанидина) с CH_2O или в-вами, отщепляющими CH_2O, в нейтр. или кислом р-ре, обладают большей активностью против бактерий дезинтерии А и В, тифа, паратифа, *B. coli, B. proteus* и т. п., чем I, и против стрептококков и пневмококков, в отношении которых I не активен. Примеры: а) к р-ру 50 *г* I в 500 *мл* воды и 50 *мл* конц HCl прибавляют в течение 2 мин. при размешивании 92 *г* 38%-ного формалина (или соответствующее кол-во гексаметилентетрамина); т-ра поднимается до 25°, образуется белый осадок; к смеси прибавляют р-р 23 *г* NaOH в 100 *мл* воды, причем устанавливается pH 6; осадок фильтруют, промывают водой и сушат; получают 47,6 *г* красноватого тонкого порошка продукта конденсации (ПК), т. пл. ~230° (вспенивание), трудно растворимого в разб. теплой HCl, нерастворимого в воде, разб. щелочах, спирте и ацетоне, содержащего 22,20% N и 12,50% S вероятной ф-лы: $CH_2=[n\text{-}NHC_6H_4SO_2NHC(=NH)NHCH_2\text{-}OH]_2$; б) р-р 10 *г* I в 100 *мл* спирта смешивают при 75° с р-ром 18 *г* 38%-ного формалина в 100 *мл* спирта, образующийся р-р фильтруют и охлаждают, причем выпадают кристаллы, которые отсасывают, промывают спиртом и сушат; получают продукт, т. пл. 217—232° (медленное разложение), с содержанием 20,89% N и 10,75% S; растворимость та же, что у продукта примера «а»; в) суспензию 1 *кг* I (с кристаллизационной водой) в 9,3 *л* спирта смешивают с 37 *г* ацетата Na и 28 *г* лед. CH_3COOH, нагревают до 50° и прибавляют 400 *г* 38%-ного формалина (1,17 моля CH_2O); размешивают при 50° до полного растворения, после чего фильтруют, фильтрат охлаждают, выпавший осадок отсасывают, промывают спиртом и сушат в вакууме; получают 1,05 *кг* продукта, содержащего 20,56% N и 10,63% S. Ю. Вендельштейн

29906 П. Синтез производных птеридина. Морита [Такэда Якухин Когё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 974; 976 25.02.54

Пат. 974. 2,8 *г* 2,4,5-триамино-6-оксипиримидина (I), 5,32 *г* (*п*-аминобензоил)-глутаминовой к-ты (II) и 7 *г* $CH_2ClCHClCHOH{-}OSO_2Na$ в 100 *мл* воды выливают в 1400 *мл* буферного р-ра CH_3COOH-CH_3COONa при pH 3,5—4, прибавляют в два приема 4 *г* SeO_2, смесь оставляют на ночь, продукт фильтруют и промывают водой. Получают 4,2 *г* продукта, содержащего 30% фолевой к-ты.

Пат. 976. 2,8 *г* I 5,32 *г* II и 8 *г* $CH_2ClCCl_2CHOHSO_3Na$ в 300 *мл* воды прибавляют к 1200 *мл* буферного р-ра CH_3COOH-CH_3COONa, смесь перемешивают несколько часов, оставляют на ночь, осадок фильтруют и промывают водой; получают 4,3 *г* продукта, содержащего 50% фолевой к-ты. Э. Тукачинская

29907 П. Щелочные соли адениловой кислоты (Sels alcalins de l'acide édénylique.) [Ernst Bischoff Cny Inc.]. Франц. пат. 1095335, 1.06.55 [Prod. Pharmac., 1955, 10, № 11, 705 (франц.)]

Патентуется получение моно- или динатровых солей адениловой к-ты нейтр-цией последней щел. основанием. Ю. Вендельштейн

29908 П. Способ получения солей хлорофилла со щелочными металлами. Накамура С. Японск. пат. 4895, 15.07.55

Для получения солей хлорофилла (I) со щел. металлами, р-р I в CH_3OH подщелачивают едкой щелочью, избыток щелочи связывают насыщением CO_2, отделяют труднорастворимый осадок углекислых щелочей, фильтрат упаривают досуха и извлекают для удаления фитола эфиром, в остатке получают соль I. Р-р 10 *г* чистого I в 100 *мл* 98%-ного CH_3OH подщелачивают прибавлением 2 *г* NaOH при перемешивании и кипятят 30 мин., пропускают в течение ~15 мин. CO_2 и оставляют 30 мин. стоять, углекислые минер. соли отделяют, р-р упаривают в вакууме, промывают 3 раза эфиром (по 20 *мл*) для удаления фитола и сушат, получают 6,3 *г* темно-фиолетовой Na-соли I. С. Петрова

29909 П. Способ получения производных витамина B_1 и его гомологов. Мацукава, Маки [Такэда Якухин Когё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 4780, 3.08.54

Производные витамины B_1 (I) и его гомологов общей ф-лы $H_2NC{=}NC(R){=}NCH{=}CCH_2N(CHO)C$-$(CH_3){=}C(CH_2CH_2OR')SSR''$ (R — алкил, напр. метил или этил; R′ — H или ацил; R″ — алкил, содержащий амино- или карбоксильную группу или оба заместителя одновременно) получают алкилмеркаптированием соответствующих производных I при помощи S-содержащих алифатич. аминокарбоновых к-т. Р-р 1 ч. дисульфида I и 0,3 ч. хлоргидрата II (II — цистеин) в 20 ч. воды устанавливают на pH 7,5—6 и оставляют реагировать при 20—40°, по окончании р-ции подкисляют HCl (к-той) до pH 6, отфильтровывают II, фильтрат упаривают в вакууме, прибавляют 30 ч. CH_3OH, при стоянии выделяется смесь II, витамин B_1-цистеина (III) и хлоргидрата I, которую отфильтровывают и обрабатывают небольшим кол-вом воды, отфильтровывают нерастворившийся II, фильтрат упаривают в вакууме и кристаллизацией несколь-

ко раз из воды выделяют **III**. Аналогично получают III из 1 ч. I, 0,7 ч. цистина и 30 ч. воды (pH 7,5—8,20°) или из 1 ч. I, 0,5 ч. хлоргидрата **II** и 20 ч. воды (р-ция сильно щел.) с последующим прибавлением 0,3 ч. 30%-ного р-ра H_2O_2. С. Петрова

29910 П. **Способ получения производных витаминов B_1.** Мацукава, Кавасаки [Такэда Якухин Когё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 4781, 3.08.54

Производные витамины B_1 общей ф-лы (I) H_2N-$C=NC(C_2H_5)=NCH = CCH_2N(CHO)C(CH_3)=C(CH_2CH_2$-$OR)SSR^1$ (R — H или ацил; R^1 — алкил или аралкил) получают алкил- или аралкилмеркаптированием гомо-витамина B_1 (II; его хлоргидрат-**IIa**) и его сложных эфиров. К р-ру 0,8 ч. **IIa** в 50 ч. 50%-ного спирта прибавляют 0,25 ч. метилового эфира метилтиосульфиновой к-ты, устанавливают 10%-ным р-ром NaOH на pH 8, нагревают при 50—60° до исчезновения тиохромовой р-ции, упариванием в вакууме выделяют кристаллизующееся масло, которое отфильтровывают и кристаллизацией из C_6H_6 выделяют 0,6 ч. I (R — H, R^1 — метил), палочки, т. пл. 122—123° (разл.). Аналогично из 0,9 ч. IIa, 50 ч. 50%-ного спирта, 0,37 ч. этилового эфира этилтиосульфиновой к-ты и 10%-ного р-ра NaOH до pH 8 (50—60°, до исчезновения р-ции) получают 0,6 ч. I (R — H, R^1 — этил), палочки, т. пл. 132—133° (разл.); из 0,5 ч. **IIa**, 20 ч. воды, 1,7 ч. 10%-ного р-ра NaOH и 0,5 ч. Na-соли пропилтиосерной к-ты (несколько часов, 20°) — 0,5 ч. I (R — H, R^1 — пропил), палочки, т. пл. 130—131° (разл.); из 0,5 ч. IIa, 20 ч. воды, 1,7 ч. 10%-ного р-ра NaOH и 0,5 ч. Na-соли бутилтиосерной к-ты (несколько часов, 20°) — 0,5 ч. I (R — H, R^1 — бутил), палочки, т. пл. 119—120° (разл.); из 1 ч. IIa, 20 ч. воды, 3,5 ч. 10%-ного р-ра NaOH (смесь насыщают NaCl) и р-ра 0,4 ч. хлорангидрида метилсульфеновой к-ты в 30 ч. эфира (~2 часа, 20°) — 0,4 ч. I (R — H, R^1 — метил). С. Петрова

29911 П. **Способ получения солей витамина B_1 с диокситрифенилметан-2-карбоновой или тетрабромдиокситрифенилметан-2-карбоновой кислотой.** Ямамото, Такахаси [Сионоги Сэйяку Кабусики Кайся]. Японск. пат. 4246, 22.06.55

Соли витамина B_1 (I) с диокситрифенилметан-2-карбоновой к-той (II; — фталин) и тетрабромдиокситрифенилметан-2-карбоновой к-той (III) получают р-цией I с растворимыми в воде соединениями II или III, соответственно, в водн. среде. 4 *г* **II** нейтрализуют 10%-ным р-ром NaOH, фильтруют и фильтрат разбавляют до 100 *мл* водой, при перемешивании прибавляют р-р 2 *г* I в 50 *мл* воды, нейтрализованный 5%-ным р-ром NaOH до pH 7, оставляют 16 час. стоять при 0°, отфильтровывают и кристаллизуют из воды 6,2 *г* соли I + II (+ $3H_2O$), палочки, т. пл. 135—143° (разл., из воды), растворимость ее в воде 0,5% при 25°. Соль I + III, т. пл. 160—167°, растворимость в воде 0,2% при 25°. С. Петрова

29912 П. **Способ фракционированного разделения витаминов B_1 и B_2 из растворов с применением ионообменных смол.** Мейер, Троп (Verfahren zur fraktionierten Trennung von Vitaminen des B_1-Typs und des B_2-Typs aus' Lösungen unter Verwendung von Ionenaustauschern. Meier Erhard, Troop) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 948005, 23.08.56

Способ основан на избирательном поглощении витаминов B_1 (I) и B_2 (II) ионообменными смолами. Р-р, содержащий в 1 *л* 3000 γ I и 5000 γ II, пропускают через систему, состоящую из двух фильтров: один из них заполнен анионитом (продукт конденсации *м*-фенилендиамина, полиэтилендиамина и формальдегида), другой — катионитом (продукт конденсации резорцина, бензальдегиддисульфокислоты и формальдегида). На анионите поглощается II, который вымывают смесью пиридин-метанол-вода или пиридин-лед. уксусная к-та-вода. На катионите поглощается I, который вымывают конц. HCl. А. Травин

29913 П. **Способ разделения никотиновой и изоникотиновой кислот.** Халткунст (Process for separating nicotinic acid from isonicotinic acid. Hultquist Martin Everett) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2748136, 29.05.56

Предложен способ разделения никотиновой (I) и изоникотиновой (II) к-т, основанный на различной растворимости их Ca-солей в водн. спиртах. К нагретой до 70—75° смеси 45 *мл* спирта, 30 *мл* воды, 15 *г* I и 5 *г* II прибавляют $Ca(OH)_2$ (~6,5 *г*, до появления оранжевого пятна на реактивной бумажке с бриллиантовым желтым), нагревают 15 мин. при 70—75°, фильтруют в горячем виде осадок Ca-соли I (III), промывают горячей смесью 10 *мл* спирта и 5 *мл* воды и еще раз 10 *мл* спирта, высушенный осадок (16,2 *г*) смешивают с 30 *мл* горячей воды и подкисляют конц. HCl до pH 3,5; получают 10,1 *г* I. Для получения II фильтрат от III или подкисляют непосредственно или предварительно удаляют спирт или лучше нагревают до 75—80°, вносят смесь 15 *г* I и 5 *г* II и обрабатывают, как указано выше; получают 12,5 *г* I. При охлаждении горячего фильтрата выпадает Ca-соль II, которую отделяют, растворяют в 20 *мл* горячей воды, подкисляют до pH 3,5 и охлаждают до 20°; получают 4,5 *г* II. Описано также аналогичное разделение I и II с применением CH_3OH и $CH_3OCH_2CH_2OH$. А. Травин

29914 П. **Способ перевода растворимых в жирах витаминов в растворимую в воде форму.** Йосима. Японск. пат. 3850, 6.06.55

Витамины, растворимые в липидах, переводят в растворимую в воде форму путем смешения с полиоксиалкиленовыми эфирами алифатич. оксикислот с длинной цепью или их сложных эфиров. Смеси обладают лишь очень небольшой гемолитич. активностью и при применении для инъекций превосходят смеси (типа Tween) с другими поверхностноактивными в-вами. Для получения этих смесей касторовое масло превращают в полиоксиалкиленовые эфиры, причем в качестве полиалкиленов применяют полиэтиленгликоли или полипропиленгликоли. Эти соединения, употребляемые для увеличения растворимости в воде, оказываются неэффективными при применении к витаминам, содержащим сравнительно большие кол-ва липидов. Смесь 1 ч. спирт. р-ра продукта, полученного молекулярной перегонкой рыбьего жира и содержащего 1 500 000 ед. витамина A (I) в 1 *г* продукта (в дальнейшем в скобках указывается кол-во стандартных единиц витамина в 1 *г* продукта), и 10 ч. полиэтиленгликолевого эфира (ПЭ) II (II — рицинолеиновая к-та) разбавляют 100—200 ч. воды, получают водн. р-р препарата I. Аналогично получают растворимые в воде препараты: из 1 ч. кристаллич. витамина D_2 (III) (40 000 000) из 1 ч. витамина E (α-токоферола) или 1 ч. витамина K_3. Смесь 1 ч. препарата I (1 800 000) и 20 ч. глицеридополиэтиленгликолевого эфира II разбавляют 100—200 ч. воды, получают водн. р-р I. Аналогично получают растворимые в воде препараты: из 1 ч. витамина D_3 (3 700 000) или из 1 ч. витамина E, полученного молекулярной перегонкой концентрата из верхушек молодых ростков. Растворимые в воде препараты витаминов аналогично получают: а) из 1 ч. концентрата рыбьего жира, содержащего I (900000) и витамин D (400 000), 10 ч. ПЭ жира и 100—200 ч. воды; б) из смеси 1 *г* спирт. р-ра I (2 500 000), 0,01 *г* III (20 000 000), 1 *г* витамина K_3 и 20 *г* ПЭ этилового эфира II, 100 *мл* воды и р-ра 0,5 *г* витамина B_1, 0,2 *г* витамина B_2, 1 *г* витамина C, 0,2 *г* никотинамида, 0,2 *г* витамина B_6, 0,2 *г* Ca-соли пантотеновой к-ты и 2 *мг* витамина B_{12} в 100 *мл* воды; в) из 1 ч. спирт. р-ра I

(100 000) и 10 ч. ПЭ гидрированного масла и 100 ч. воды; г) из 1 ч. спирт. р-ра I (900 000) и 10 ч. ПЭ метилового эфира гидрированной II и 100 ч. воды; д) 1 ч. кристаллич. III и 10 ч. ПЭ этилового эфира II и 100 ч. воды; е) из 1 ч. пальмитата I (1 000 000) и 10 ч. ПЭ глицерида оксистеариновой к-ты (полученного из глицерида гидрированной II) и 100 ч. воды; ж) из 1 ч. спирт. р-ра I (1 800 000) в 5 ч. ацетона и 10 ч. ПЭ этилового эфира оксистеариновой к-ты в 10 ч. ацетона (после смешения ацетон отгоняют) и 100 ч. воды. Твердые растворимые в воде препараты витаминов получают: а) из 1 *г* спирт. р-ра I (1 500 000), 0,01 *г* кристаллич. III (20 000 000) и 5 *г* ПЭ гидрированного масла; б) (в порошкообразной форме) из 1 *г* спирт. р-ра I (1 500 000), 5 *г* ПЭ гидрированного масла и 10 *г* глюкозы; в) (в таблетках) из 1 ч. спирт. р-ра I (1 500 000), 5 *г* ПЭ гидрированного масла, 5 *г* глюкозы и 5 *г* крахмала. С. Петрова

29915 П. Синтез пиридоксина. Д ж о н с (Pyridoxine synthesis. J o n e s R e u b e n G.) [Eli Lilly and Co.] Пат. США 2744114, 1.05.56

В процессе синтеза 2-метил-3-окси-4,5-диоксиметилпиридина (пиридоксина) (I) патентуется нагревание соединения общей ф-лы $C(CH_3)=C(OH)C(COOR)=C(COOR)C=N$ (II) (R — низший алкил), в частности соединения ф-лы II, где R — C_4H_9, с $LiBH_4$ в среде инертного р-рителя (напр., эф., диоксана, дибутилового эфира, тетрагидрофурана (III), N-этилморфолина и т. п.), прибавление к продуктам р-ции низшего алифатич. спирта, напр. метанола (IV) и минер. к-ты, нагревание смеси для превращения соединений B в эфир H_3BO_3 и спирта, отделение последнего и выделение I. П р и м е р ы: а) Р-р 2 *г* 2-метил-3-амино-4,5-пиридиндикарбоновой к-ты (V) в 50 *мл* IV обрабатывают избытком диазометана (VI), растворенного в эфире, оставляют на 30 мин. при 20°, отгоняют эфир, IV и избыток VI и получают в остатке диметиловый эфир V (VII), т. пл. 94—95°. 3,4 *г* суспензии VII в 150 *мл* безводн. эфира прибавляют тонкой струей к суспензии 0,66 *г* $LiBH_4$ в 50 *мл* эфира, кипятят 26 час., охлаждают, прибавляют 10 *мл* воды и 200 *мл* IV, содержащего 5 *мл* конц. HCl, и перегоняют на колонке 45 *см* до прекращения зеленого окрашивания пламени пробы зажженного дистиллята. В перегонную колбу прибавляют IV, поддерживая объем жидкости 300 *мл*, добавляют 150 *мл* воды, отгоняют органич. р-рители, к остатку прибавляют 5 *г* NaOH, экстрагируют 2 дня эфиром и 1 день этилацетатом (VIII). После выпаривания эфир. экстракта получают 1 *г* 2-метил-3-амино-4,5-диоксиметилпиридина (IX), т. пл. 135—136°, а экстракта VIII — 1,5 *г* IX, т. пл. 125—130°, после кристаллизации смеси из VIII, т. пл. 139—140°. Аналогично из 0,88 *г* $LiBH_4$ и 4,51 *г* диметилового эфира V в среде III получают 2,17 *г* IX, т. пл. 139—141°. б) Смесь 5 *г* V и 100 *мл* *н*-бутанола насыщают HCl, кипятят 20 час., выпаривают в вакууме, остаток обрабатывают 10%-ным р-ром $NaHCO_3$, экстрагируют VIII, экстракт сушат и выпаривают досуха в вакууме, получая ди-*н*-бутиловый эфир V, т. пл. 112—114°, 5 *г* которого обрабатывают 2 *г* $LiBH_4$ в III по примеру «а» и получают IX. Аналогично из дибензилового эфира V получают IX, т. пл. 141—142°. в) Суспензию 2 *г* диметилового эфира 5-метокси-7-метилцинхомероновой к-ты в 80 *мл* эфира обрабатывают эфирной суспензией 2 *г* $LiBH_4$ по «а», полученный 2-метил-3-метокси-4,5-диоксиметилпиридин превращают в хлоргидрат, т. пл. 149—151° (из сп.), обработкой последнего HBr и гидролизом 4,5-дибромметилпроизводного получают I. Аналогично «а» из диметилового эфира 2-метил-3-ацетокси-4,5-пиридиндикарбоновой к-ты, т. пл. 61—62°, получают хлоргидрат I и из диметилового эфира 2-метил-3-окси-4,5-пиридиндикарбоновой к-ты, т. пл. 138,5—139° (из VIII) получают I. Н. Эвергетова

29916 П. Стероиды (Steroids) [Upjohn Co.] Англ. пат. 734797, 10.08.55

Доп. к англ. пат. 724094 (РЖХим, 1957, 102445) Тестостерон или 10-норметилтестостерон вводят в соприкосновение с окислителями, образующимися при произрастании грибов вида *Mucor*, напр. *Mucor griseo cyanus*, в аэробных условиях и получают 14 α-окситестостерон или 14-α-окси-10-норметилтестостерон. Для окисления можно применять как культуральную среду, в которой произрастал гриб, так и сам гриб. Ю. Вендельштейн

29917 П. Способ получения соединений ряда стероидов с кислородом в положении 11 (Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Steroidreihe mit Sauerstoff in 11-Stellung) [Ciba A.-G.]. Австр. пат. 178167, 10.04.54 [Chem. Zbl., 1956, **127**, № 12, 3380—3381 (нем.)]

Незамещенные в положении 7, ненасыщ. стероиды, содержащие при C_7 и C_9 атомах две сопряженные двойные связи, обрабатывают окислителями, причем образуются эпоксиды, на которые действуют гидролизующими и изомеризующими или только изомеризующими в-вами, приводящими к образованию 7,11-диоксисоединений. Дальнейшим окислением получают 11-кето- или 11-окси-соединения с одной двойной связью или оксогруппой в кольце В, особенно в положении 8,9, которые обрабатывают восстановителями, в данном случае после окисления 8,9-ненасыщ. кетонов в положении 7, напр. в $\Delta^{8,9}$-7,11-дикетон. Окси- или оксогруппу этих соединений замещают на Н. В качестве исходных в-в применяют производные холестана, копростана, ситостана, стигмастана, холана, аллохолана, прегнана, андростана и этиохолана. Исходные в-ва окисляют, напр., соединениями 6-валентного Cr (CrO_3) или *трет*-бутилхроматом, $KMnO_4$, SeO_2, перекисями, напр. надбензойной к-той. *моно*-надфталевой к-той, H_2O_2, в данном случае в присутствии OsO_4, или O_2 в присутствии катализатора, напр. ферментов. При окислении образуются $\Delta^{7,9}$-9,11-эпоксиды и $\Delta^{9,11}$-7,8-эпоксиды. При гидролитич. расщеплении одновременно протекает изомеризация, напр. при действии разб. H_2SO_4, более или менее конц. органич. или неорганич. к-т или их ангидридов, напр. HCOOH или трихлоруксусной к-ты, окислов или галоидных соединений Р, напр. P_2O_5 или PBr_3, или неорганич. солей, напр. $ZnCl_2$, $FeCl_3$, щелочно реагирующих в-в, напр. щелочей, щел. земель или Al_2O_3. Напр., при обработке $\Delta^{7,8}$-9,11-оксидо- и $\Delta^{9,11}$-7,8-оксидосоединений разб. H_2SO_4 при 20° получают $\Delta^{8,9}$-7,11-диоксисоединения, а при повышенной т-ре — $\Delta^{8,9}$-7-кетоны. При действии BF_3 на $\Delta^{7,8}$-9,11-оксиды образуются $\Delta^{8,9}$-11-кетоны, которые можно перевести в $\Delta^{8,9}$-или 8,9-оксидо,7,11-дикетоны. $\Delta^{8,9}$-7,11-диоксисоединения окисляют избытком CrO_3 в жестких условиях, причем образуются $\Delta^{8,9}$-или 8,9-оксидо-7,11-дикетоны. При окислении в мягких условиях получают 8,9-оксидо-7,11-диокси-или $\Delta^{8,9}$-окси-7-кетосоединения, которые последовательно можно окислить в 8,9-оксидо-или $\Delta^{8,9}$-7,11-дикетоны. Окисление проводят, напр., *трет*-бутилхроматом или $KMnO_4$. Дегидрирование осуществляют с помощью алкоголятов или фенолятов металлов или карбонильных соединений, или порошками металлов в вакууме при нагревании. П р и м е р ы: $\Delta^{7,8;9,11;22,23}$-3β-ацетоксиэргостатриен (I) окисляют CrO_3 в лед. CH_3COOH с образованием $\Delta^{8,9;22,23}$-3β-ацетокси-7,11-ди-

кетоэргостадиена, т. пл. 132—135°, который при восстановлении Zn-пылью в лед. CH_3COOH дает $\Delta^{22,23}$-3β-ацетокси-7,11-дикетоэргостен (II), т. пл. 195,5—196°; II получают также окислением I бо́льшим кол-вом CrO_3, причем образуется $\Delta^{22,33}$-3β-ацетокси-8,9-оксидо-7-11-дикетоэргостен, т. пл. 130—131°, который восстанавливают в II Zn-пылью в лед. CH_3COOH. Избирательным удалением CO-группы в положении 7 из II, напр. следующими один за другим обработками сухим HCl и скелетным Ni получают $\Delta^{22,23}$-3β-ацетокси-11-кетоэргостен (III), т. пл. 125—126°. I окисляют H_2O_2 или надкислотами, напр. мононадфталевой к-той, причем образуется $\Delta^{7,8;22,23}$-3β-ацетокси-9,11-оксидоэргостадиен (IV), т. пл. 204°. Последний изомеризуют при 35° BF_3 в бензольном р-ре, получают $\Delta^{8,9;22,23}$-3β-ацетокси-11-кетоэргостадиен, т. пл. 122—123°, который гидрируют H_2 в присутствии Pt до поглощения 1 моля H_2 и получают III. Соединение IV растворяют в эфире, нагревают с $LiAlH_4$, получают дважды ненасыщенный 3β,11-диоксиэргостадиен, а окислением последнего CrO_3 в водн. CH_3COOH $\Delta^{8,9;22,23}$-3,11-дикетоэргостадиен. Последний гидрируют H_2 в присутствии Pt-катализатора и ацетилируют обычным способом уксусным ангидридом в пиридине, получая $\Delta^{22,23}$-3β-ацетокси-11-кетоэргостен. Описанный порядок р-ций можно перенести на $\Delta^{7,8;9,11}$-3β-ацетоксихолестадиен, $\Delta^{7,8;9,11}$-андростадиен и $\Delta^{7,8;9,11}$-этиохоладиен, а также на кислород замещ. в положениях 3 и 17 производные. Дальнейшими исходными материалами служат метиловые эфиры $\Delta^{7,8;9,11}$-3α-ацетоксихоладиеновой к-ты (V) и $\Delta^{7,8;9,11}$-3α-ацетоксиэтиохоладиеновой к-ты и производные прегнана аналогичного строения, которые можно легко получить из соответствующих $\Delta^{9,11}$-3α, 7α-диацетокси-12-кетосоединений. V окисляют р-ром мононадфталевой к-ты, причем получают метиловый эфир $\Delta^{9,11}$-3α-ацетокси-7,8-оксидохоленовой к-ты, т. пл. 154—155°, который при взбалтывании с 2 н. H_2SO_4 в р-ре в диоксане превращают в метиловый эфир $\Delta^{8,9}$-3α-ацетокси-7,11,диоксихоленовой к-ты (масло), из которого окислением CrO_3 в лед. CH_3COOH получают метиловый эфир $\Delta^{8,9}$-3α-ацетокси-7,11-дикетохоленовой к-ты, т. пл. 137—139°, превращаемый действием Zn-пыли в лед. CH_3COOH в соответствующий метиловый эфир 3α-ацетокси-7,11-дикетохолановой к-ты, т. пл. 159—160°. Действием сухого HCl и последующим нагреванием со скелетным Ni отщепляют 7-кетогруппу с образованием метилового эфира 3α-ацетокси-11-кетохолановой к-ты, т. пл. 127—128°. Патентуемые соединения применяют в терапии или в качестве промежуточных продуктов для синтеза терапевтич. в-в. Ю. Вендельштейн

29918 П. Гидроксильные соединения стероидного ряда и способ их получения. Ружичка, Хейссер, Егер (Hydroxyl compounds of the steroid series and process of making same. Ruzicka Leopold, Heusser Hans, Jeger Oskar) [Ciba Pharmaceutical Products, Inc.]. Пат. США 2743287, 24.04.56

Патентуются 7, 8, 9, 11-тетраокси-(I) и 7-кето-9,11-диоксипроизводные (11) стероидного ряда, являющиеся промежуточными продуктами при синтезе терапевтически активных стероидных соединений. Синтез I осуществляют гидролизом 7,11-диокси-8,9-эпоксисоединений (III), получаемых при окислении соответствующих 8,9-непредельных соединений, применяя в качестве гидролизующих агентов разб. неорганич. к-ты (напр., H_2SO_4). Дегидратацией I или изомеризацией III получают II; в качестве дегидратирующих и изомеризующих агентов применяют BF_3, органич. и неорганич. к-ты (HCOOH, Cl_3CCOOH, HBr), кислородные и галоидные соединения фосфора (P_2O_5, PBr_3), неорганич. соли ($ZnCl_2$, $FeCl_3$, $KHSO_4$) и щёлочи. К р-ру 5 *г* $\Delta^{8(9),22(23)}$-3β-ацетокси-7,11-диоксиэргостадиена в 800 *мл* диоксана прибавляют 67 *мл* эфирного р-ра мононадфталевой к-ты (IV), содержащего в 1 *мл* 51 *мг* активного кислорода, оставляют в темноте на 38 час. при 20° и разбавляют эфиром; эфирный р-р промывают водой, $NaHCO_3$, снова водой, высушивают, удаляют эфир и получают $\Delta^{22(23)}$-3β-ацетокси-7,11-диокси-8,9-эпоксиэргостен (V), выход 4,1 *г*, т. пл. 147—148°, [α] $D + 15,5°$ (в хлф.). Действием $(CH_3CO)_2O$ в пиридине V превращают в $\Delta^{22(23)}$-3β, 7,11-триацетокси-8,9-эпоксиэргостен, т. пл. 159—161°, [α] $D + 5°$ (в хлф.). Аналогично из $\Delta^{8(9)}$-3β, 17β-диацетокси-7,11-диоксиандростена получают 3β,17β-диацетокси-7,11-диокси-8,9-эпоксиандростан (VI), т. пл. 186—187° (из эф.), [α] $D + 10$ (в хлф). Р-р 1,1 *г* V в 80 *мл* лед. CH_3COOH и 80 *мл* диоксана обрабатывают 0,3 *мл* 2 н. H_2SO_4, оставляют на 16 час. при 20° и разбавляют эфиром; эфирный р-р обрабатывают, как было указано выше и получают $\Delta^{22(23)}$-3β-ацетокси-7, 8, 9, 11-тетраоксиэргостен (VII), выход 90%, т. пл. 250—252° (из водн. CH_3OH), [α] $D + 8°$ (в хлф.). К р-ру 8 *г* VII в 120 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 8 *мл* 48%-ной HBr, оставляют на 1 час при 20°, разбавляют водой и извлекают эфиром; получают $\Delta^{22(23)}$-3β-ацетокси-7-кето-9,11-диоксиэргостен (VIII), т. пл. 269° (из водн. CH_3OH) [α] D 62° (в хлф.); семикарбазон, т. пл. 247—249° (разл.); $\Delta^{22(23)}$-3β, 11-диацетокси-7-кето-9-оксиэргостен, т. пл. 191°, [α] $D - 45°$ (в хлф.). Р-р 3 *г* V в 300 *мл* абс. C_6H_6 обрабатывают 10 *мл* р-ра комплекса BF_3 с эфиром, оставляют на 2 часа при 20° и разбавляют эфиром; обрабатывают эфирный р-р как это указано, получают VIII; выход 2,5 *г*. Синтез VIII осуществляют также взаимодействием 3 *г* V в 800 *мл* лед. CH_3COOH с 100 *мл* 2 н. H_2SO_4 (16 час. при 20° и 1 час при 40°), выход 2 *г*; или взаимодействием 1 *г* V в 15 *мл* лед. CH_3COOH с 1 *мл* 48%-ной HBr (1 час.), выход 0,94 *г*. Р-р 0,5 *г* VIII в 75 *мл* диоксана обрабатывают р-ром 2,5 *г* KOH в 25 *мл* воды, кипятят 2,5 дня и разбавляют эфиром; эфирный р-р промывают до нейтр. р-ции воды, получают $\Delta^{8(9),22(23)}$-3β, 11-диокси-7-кетоэргостадиен (IX), выход 0,34 *г* (неочищ.), т. пл. 209—210°, [α] $D - 2°$ (в хлф.). При ацетилировании неочищ. IX (из 5 *г* VII) получают 3β,11-0-диацетил-IX, выход 4,5 *г*, т. пл. 184—185° (из CH_3OH), [α] $D + 12°$ (в хлф.). Р-р 0,63 *г* VI в 40 *мл* абс. C_6H_6 обрабатывают 0,1 *мл* р-ра комплекса BF_3 с эфиром, оставляют на 4 часа при 20° и разбавляют 50 *мл* $CHCl_3$, промывают водой, $NaHCO_3$, снова водой и получают 3β, 17β-диацетокси-7-кето-9,11-диоксиандростан (X), выход 0,58 *г* (неочищ.), т. пл. 267,5—268° (из CH_3OH), [α] $D - 75°$ (в хлф.). Р-р 0,37 *г* X в 30 *мл* диоксана обрабатывают р-ром 0,75 *г* KOH в 15 *мл* воды, нагревают, перемешивая 6 час. при 80°, подкисляют по охлаждении 1 *мл* лед. CH_3COOH, упаривают досуха в вакууме, остаток обрабатывают 5 *мл* воды; из нерастворившегося остатка при кристаллизации из водн. CH_3OH получают $\Delta^{8(9)}$-3β,11 α, 17β-триокси-7-кетоандростен (XI), т. пл. 263—267°, [α] $D - 25°$ (в сп.); последний, действием $(CH_3CO)_2O$ в пиридине, превращают в 3β, 11α, 17β-триацетокси-7-кетоандростен, т. пл. 143—145°. А. Травин

29919 П. Способ получения 7,11-дикетостероидов. Чемерда (Process for preparing 7-11-diketo steroids. Chemerda John M.) [Merck and Co., Inc.]. Пат. США 2749337, 5.06.56

Патентуется способ получения соединений 7,11-дикето ЦПГФ (ЦПГФ — циклопентанполигидрофенантрен) (являющихся промежуточными продуктами синтеза стеро-

идных гормонов, содержащих атом O, связанный с атомов C в положении 11) нагреванием соединений $\Delta^{8(9)}$-7-кето-ЦПГФ, напр. $\Delta^{8(9),22}$-3,11-диокси-7-кетоэргостадиена (I), $\Delta^{8(9)}$-7-кето-11-оксидегидротигогенина (II), $\Delta^{8(9)}$-3,11-диокси-7-кетохоленовой к-ты и их низших алканоильных эфиров со спирт. р-ром гидроокиси щел. металла, в частности получение Δ^{22}-3-окси-7,11-дикетоэргостена (III) и 7,11-дикетотигогенина нагреванием при 150° I или $\Delta^{8(9)22}$-3,11-диацетокси-7-кетоэргостадиена (IV) и соответственно II с р-ром KOH в CH_3OH. Указанные 7,11-дикетоны можно получить также восстановлением $\Delta^{8(9)}$-7-кето-11-(ацилокси или окси)-ЦПГФ (Zn-пылью или H_2 в присутствии Pt-катализатора) в 7-кето-11-(ацилокси или окси)-ЦПГФ (при желании ацилоксигруппу можно омылить спирт. щелочью) и последующим окислением H_2CrO_4 в 7-11-дикетоны, или р-цией соответствующего $\Delta^{8(9)}$-7-кето-11-бром-ЦПГФ со спирт. р-ром минер. к-ты. Примеры. 1) К р-ру 100 *мг* **IV** в 5 *мл* CH_3COOH прибавляют 100 *мг* Zn-пыли, нагревают 3 часа при 100°, фильтруют, фильтрат разбавляют водой, выделяющийся смолистый продукт экстрагируют C_6H_6, последний удаляют и получают аморфный Δ^{22}-3,11-диацетокси-7-кетоэргостен, который растворяют в 5 *мл* 5%-ного р-ра NaOH в CH_3OH, кипятят 1 час, разбавляют водой, жидкость сливают с смолистого осадка, который промывают и сушат, получая аморфный Δ^{22}-3,11-диокси-7-кетоэргостен (V). К р-ру **V** в 5 *мл* ацетона прибавляют р-р 7 *мг* H_2CrO_4 в 1 *мл* 2 н. водн. H_2SO_4, оставляют на 20 мин. при 20°, р-ритель удаляют в вакууме, остаток экстрагируют эфиром, экстракт хроматографируют на промытой к-той Al_2O_3 и получают чистый III, т. пл. 199—200°. 2) 100 *мг* I растворяют в 15 *мл* спирта, прибавляют 20 *мг* окиси Pt и обрабатывают H_2 под давл. 1 *ат* до поглощения 1 мол. *экв* H_2; фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме, получают V, который окисляют по примеру 1) H_2CrO_4, получают III, т. пл. 199—200°. 3) Р-р 100 *мг* $\Delta^{7,22}$-3,7-диацетокси-9,11-эпоксиэргостадиена в 5 *мл* 5%-ного р-ра KOH в CH_3OH кипятят с обратным холодильником. Образующийся I, не выделяя из реакционной смеси, нагревают 8 час. под давлением при 150°, охлаждают до 20°, прибавляют воду, осадок фильтруют, хроматографируют на промытой к-той Al_2O_3 и получают чистый III, т. пл. 198—200°. 4) 200 *мг* $\Delta^{7,9(11),22}$-3,7-диацетоксиэргостатриена растворяют в 30 *мл* ацетона, прибавляют 280 *мг* N-бромсукцинимида (VI) и 5 *мл* воды. Через несколько минут VI полностью растворяется и начинается выделение кристаллов, которые фильтруют, сушат и получают чистый $\Delta^{8(9),22}$-3-ацетокси-7-кето-11-бромэргостадиен (VII), т. пл. 150—153° (разл.), максимум поглощения при 2650 A, $E^{\%}_{1см}$ 136, Br 14,1%. 200 *мг* VII растворяют в 30 *мл* CH_3OH, прибавляют 0,1 *мл* 2,5 н. HCl (водн.) и кипятят 3 часа. После выпаривания р-рителя в вакууме остаток хроматографируют на промытой к-той Al_2O_3 и получают чистый III, т. пл. 196—198°.

Н. Эвергетова

29920 П. Способ получения дигидротестостерона и его эфиров. Эрколи, Руджьери (Method for the preparation of dihydrotestosterone and its esters. Ercoli Alberto, Ruggieri Pietro de) [Francesco Vismara Soc. per Azioni]. Пат. США 2734066, 7.02.56

Способ получения 4-дигидротестостерона (I) основан на окислении хромовой к-той циангидрина андростан-3-олона-17 с образованием андростан-17-циан-17-олона-3 (II); последний обрабатывают в присутствии кислого катализатора ацетализирующим в-вом (эфир ортомуравьиной к-ты, ариловый спирт или алифатич. гликоль). Полученное при этом 3-кетальное производное II подвергают обработке кипящим алифатич. спиртом с 2—5 атомами C в присутствии щел. металла для удаления группы CN в положении 17 и получения в щелочно-спиртовом р-ре 3-кетальное производное I. Этот р-р подкисляют при кипении минер. к-той и разбавляют кипящей водой. Получают **I**. В качестве ацетализирующих в-в применяют этиловый эфир ортомуравьиной к-ты, бензиловый спирт или этиленгликоль; в качестве катализатора при ацетализации применяют минеральные и ароматические сульфокислоты. Ацетализация осуществляется в присутствии бензола и его метильных гомологов. Образующуюся при ацетализации воду удаляют отгонкой р-рителя, образующего с водой азеотропную смесь. Предложено в качестве варианта после выделения 3-кетальпроизводного I ацилировать его в сухом состоянии у группы OH в положении 17 ангидридом органич. карбоновой к-ты, содержащей от 2 до 6 атомов C, в присутствии пиридина. Получают 17-ациловый эфир 3-кетальпроизводного I, гидролизуют 3-кетальную группу слабым кипячением в ацетоне, в присутствии следов минер. к-ты и воды. Получают соответствующий 17-ациловый эфир I. Пример. Из андростан-3 β-олона-17 или из неочищ. продуктов окисления дигидрохолестерина получают соответствующий циангидрин (III). 10 *г* III [в виде смеси двух 17-эпимеров (андростан-17 α-циандиола-3 β, 17 и андростан-17 β-циандиола-3 β, 17 α, т. пл. с разл. ~ 170°) применяют в неочищенном виде, после промывания петр. эфиром и высушивания в вакууме] суспендируют в смеси из 80 *мл* хлористого этилена и 200 *мл* уксусной к-ты, приливают при т-ре 15° в течение 15 мин р-р 3 *г* хромового ангидрида в 60 *мл* 90%-ной уксусной к-ты, смесь встряхивают. Через 24 часа к р-ру прибавляют эфир и воду, эфирный слой промывают несколько раз водой, сушат сульфатом натрия и упаривают в вакууме; получают 8,85 *г* твердого кристаллич. остатка, который после перекристаллизации из эфира дает 8,35 *г* андростан-17-циан-17-олона-3 (IV) с т. пл. 207° (с разлож.) 8,35 *г* **IV** суспендируют в 110 *мл* бензола, отгоняют для удаления влаги 55 *мл* бензола и при 65° прибавляют 9,5 *г* этилового эфира ортомуравьиной к-ты, 5 *мл* абс. C_2H_5OH и 0,43 *мл* 7%-ного р-ра HCl в абс. C_2H_5OH (0,03 *г* HCl). Через 15 мин. весь первоначальный продукт растворяется и начинается новая кристаллизация; после выдержки в течение 45 мин. при 65° прибавляют 0,075 *мл* пиридина и р-р упаривают в вакууме досуха, получают 8,9 *г* неочищ. 3-диэтилкеталя **IV** (V). **V** растворяют в 230 *мл* пропилового спирта и обрабатывают на кипящей водяной бане 9 *г* натрия (в мелких кусочках) в течение 30 мин. По окончании р-ции смесь, содержащую 3-диэтилкеталь андростан-17 β-олона-3, подкисляют на конго-рот 2 н. HCl к-той и разбавляют кипящей водой, отгоняют при низкой т-ре большую часть пропилового спирта, при охлаждении и стоянии выкристаллизовывается 6,9 *г* I, т. пл. 176—178°. Приведен пример получения ацетата I (т. пл. 153—156°): путем ацетилирования неочищ. 3-диэтилкеталя андростан-17 β-олона 3 (т. пл. 120—138°) уксусным ангидридом в пиридине, разбавления реакц. смеси водой, экстракций эфиром, промывания разб. р-ром Na_2CO_3, затем выделения и перекристаллизации полученного неочищ. ацетата. Аналогичным путем получены другие эфиры дигидротестостерона.

Л. Михельсон

29921 П. 10-норметил-4-андростентрион-3,11,17 и способ его получения. Меррей, Корнерс, Питерсон (10-normethyl-4-androstene-3,11,17-trione and process. Murray Herbert C., Corners Hickory, Peterson Durey H.) [The Upjohn Co.] Пат. США 2757186, 31.07.56

Патентуется 10-норметиладреностерон (I) (обладающий активностью полового гормона и фунгицидной, бактериостатич. анаболитич., анестетич. и адренокор-

тикогормональной активностью и являющийся промежуточным продуктом получения 11 β-окси-10-норметилтестостерона) и способ его получения р-цией 11 α-окси-10-норметилтестостерона (II) с $\geqslant$ 4 *экв* H_2CrO_4 при 0—50°, предпочтительно при 5—30°, и выделением I. При р-ции в гетерог. среде II растворяют в органич. р-рителе, инертном к окислителю, напр. бензоле, хлор- или бромбензоле, гексанах, хлороформе, галоидированных углеводородах, этилацетате и т. п. и окисляют избытком ($\sim$10% теоретич.) водн. р-ра бихромата Na или K подкисленного H_2SO_4 или смесью последней с уксусной к-той (III); продолжительность р-ции определяется главным образом интенсивностью размешивания. Р-цию в однородной среде проводят в р-ре в III, CrO_3 растворяют в 80%-ной III. **Примеры**: а) 105 *мг* II растворяют в 5 *мл* лед. III, охлаждают до 10°, постепенно прибавляют р-р 60 *мг* CrO_3 в 5 *мл* 80%-ной III и оставляют при 20° на 24 часа; после разбавления 10 *мл* CH_3OH смесь выпаривают при 20° в вакууме в токе воздуха, остаток суспендируют в 50 *мл* воды, экстрагируют трижды по 20 *мл* $CHCl_3$, экстракты промывают дважды 5%-ным р-ром Na_2CO_3 и дважды водой, сушат Na_2SO_4 и концентрируют, получают 89,5 *мг* кристаллов, которые дважды перекристаллизовывают из смеси метилендихлорида и гексана, получая 55,5 *мг* I, т. пл. 205—207°, $[\alpha]D$ 201° (хлф.), максимум поглощения при 240,5 *мμ*, *E* 16 500 (в сп.). Окисление II в гомог. среде можно проводить также бихроматом Na или K в III или в III со следами H_2SO_4 или *трет*-бутилхроматом в C_6H_6 или толуоле. б) р-р II в хлорбензоле размешивают 12 час с водн. р-ром бихромата Na и разб. H_2SO_4 при 20°, слой хлорбензола промывают р-ром $NaHCO_3$ и водой, сушат Na_2SO_4, р-ритель выпаривают, остаток I очищают, как в «а».

Ю. Вендельштейн

29922 П. 21-β-циклопентилпропионат кортизона. Отт (Cortisone, 21-beta-cyclopentyl-propionate. Ott Arnold C.) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2746978, 22.05.56

К смеси 1 ч. кортизона, т. пл. 206—209° и 5 ч. пиридина прибавляют 2 ч. хлорангидрида β-циклопентилпропионовой к-ты, оставляют на 6 час. при $\sim$20°, извлекают эфиром, эфирный экстракт промывают н. NaOH, н. HCl и водой до нейтр. р-ции, отгоняют эфир, получают 21-β-циклопентилпропионат кортизона (I), после перекристаллизации из изопропилового эфира, т. пл 158—161°, $[\alpha]D$ + 190° (в хлф.). Описано приготовление инъекционных препаратов I в хлопковом, сезамовом, кукурузном и арахисовом масле и инъекционной суспензии в физиологич. р-ре. Препараты обладают пролонгированным адренокортикотропным действием.

А. Травин

29923 П. Способ получения устойчивых пенициллиновых солей. Ода, Тайра [Мэйдзи Нюгё Кабусики Кайся]. Япон. пат. 2998, 29.05.54

Смешением щел. металлич. соли пенициллина (I) с солью производного тиазола и установлением pH р-ра 4—6 прибавлением к-ты получают устойчивую при хранении соль I с соответствующим производным тиазола. К р-ру 100 *мг* 2,4-диметилтиазола (II) в 0,5 *мл* 1 н. H_2SO_4 при перемешивании прибавляют 2 *мл* р-ра K-соли I ($\sim$ 300.000 *ед/мл*), смесь устанавливают на pH 4,6 и выделяют 250 *мг* кристаллов соли I + II (1320 *ед/мг*), т. пл. $\sim$ 98° (разл.). К р-ру 100 *мг* II в 1 *мл* насыщ. р-ра K_2HPO_4 или Na_2HPO_4 (pH 6) прибавляют 2 *мл* р-ра K-соли I ($\sim$ 300 000 *ед/мл*), прибавляют $\sim$ 1 *мл* 1 н. H_2SO_4 до pH 4, отфильтровывают и промывают водой 350 *мг* соли I + II (1200 *ед/мг*). К р-ру 100 *мг* 2-аминотиазола (III) в 1 *мл* 1 н. H_2SO_4 прибавляют 2 *мл* р-ра K-соли I ($\sim$300 000 *ед/мл*), перемешивают и устанавливают на pH 6, отфильтровывают и промывают водой 300 *мг* соли I + III (1200 *ед/мг*), т. пл. 103—105°. К смеси 2 *мл* насыщ. р-ра Na_2HPO_4, 0,5 *мл* 1 н. H_2SO_4 и 300 *мг* III прибавляют 6 *мл* р-ра K-соли I ($\sim$300 000 *ед/мл*) при pH 6,8 прибавлением 1 н. H_2SO_4 при перемешивании устанавливают смесь на pH 6, нагревают, через 16 час. охлаждают и выделяют соль I + III.

С. Петрова

29924 П. Способ получения солей пенициллина с 2-амино-1,3,5-триазином и его производными. Като, Тоёсима, Наката [Дайнихон Сэйяку Кабусики Кайся]. Японск. пат. 4746, 9.07.55

Соли пенициллина с 2-амино-1,3,5-триазином и его производными общей ф-лы $N{=}C(X)N{=}C(Y)N{=}CNH_2$ (циклическая) (X и Y — H, галоид, алкил, окси- или аминогруппа) получают обработкой пенициллина или его солей указанными соединениями или их солями в среде р-рителя. Р-р 0,18 *г* хлоргидрата I (I — меламин) в 6 *мл* кипящей воды приливают при охлаждении к р-ру 0,36 *г* Na-соли пенициллина G (II) в 4 *мл* воды, оставляют 16 час. стоять при 0°, осадок отфильтровывают, промывают небольшим кол-вом воды, затем эфиром и сушат над P_2O_5, получают 0,38 *г* соли I + II, иглы, т. пл. 104—105° (разл.). Эта соль пригодна для лечения инфлуэнцы и других вирусных болезней.

С. Петрова

29925 П. Способ получения труднорастворимых кристаллических солей стрептомицина и дигидрострептомицина. Циглер (Verfahren zur Herstellung schwerlöslicher kristallisierter Streptomycin- und Dihydrostreptomycinsalze. Ziegler Fritz) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 963515, 9.05.57

Для получения патентуемых соединений соль I (стрептомицин — I) и соль II (дигидрострептомицин — II) вводят в р-цию с солями III (III дифенил-4-моносульфокислота) или основание I или II вводят в р-цию с III. Получаемые соли трудно растворимы в воде, легко в спиртах и почти нерастворимы в ацетоне (IV), диоксане и лигроине, кристаллизуются из горячей воды, смесей воды — спирта и IV — спирта без изменения состава, состоят из 1 моля I или II и 3 молей III, относительно неядовиты, что допускает их парентеральное применение с протрагирующим действием, а также использование для выделения и очистки загрязненных I и II. **Примеры**: а) к горячему р-ру 15 *г* Na-III в 400 *мл* горячей воды прибавляют р-р 13 *г* сульфата I в 80 *мл* воды; при трении палочкой появляются зародыши кристаллов, после чего смесь охлаждают при размешивании, оставляют на несколько часов в холодильнике, фильтруют, промывают холодной водой и сушат в эксикаторе. Выход соли I и III 20 *г*, т. пл. 182—184°; из маточника получают еще некоторое кол-во соли; б) к р-ру 7 *г* сульфата II в 60—70 *мл* воды прибавляют при размешивании 7,5 *г* тонкоизмельченного Na-III, суспензию нагревают 1 час на водяной бане, оставляют в холодильнике, фильтруют, промывают и сушат. Выход соли II и III 10—11 *г*, т. пл. 174—176°. Летальные дозы (DL_{50}) (внутримышечно, на мышах) 1—1,2 *г* соли на 1 *кг*.

Н. Энергетова

29926 П. Способ получения солей дигидрострептомицина. Уэда, Наката [Дайнихон Сэйяку Кабусики Кайся]. Японск. пат. 5077, 23.07.55

Соли дигидрострептомицина (I) получают восстановлением стрептомицина (II) до I и последующей обработкой производными 2-фенилазонафталинсульфокислоты или их солями. Полученную соль I с производным 3-фенилазонафталин-1-сульфокислоты отделяют и разлагают HCl (к-той) или H_2SO_4 с образованием соответствующей соли I. Р-р I, полученный электролитич. восстановлением 1 *г* сульфата II, подкисляют $\sim$50 *мл* HCl (к-ты) до pH 4,8 прибавляют $\sim$ 50 *мл* водн. р-ра, содержащего 1,1 *г* Na-соли 2-фенилазо-1-нафтол-4-сульфокислоты (III), и оставляют

16 час. стоять, осадок соли **I + III** отфильтровывают, промывают водой, суспендируют в 50 *мл* воды, доводят H_2SO_4 до pH 2, фильтруют, фильтрат обесцвечивают углем, концентрируют путем вымораживания и упаривания на холоду до 5 *мл* и прибавлением ацетона выделяют 0,65 *г* сульфата I ф-лы $C_{21}H_{41}O_{12}N_7 \cdot 1{,}5\ H_2SO_4$, зернышки, содержащего 780 ед/*мг*. Р-р 1 *г* хлоргидрата II в 50 *мл* воды каталитически восстанавливают H_2 в присутствии Pt или Pd, фильтруют, к маточному фильтрату прибавляют 50 *мл* водн. р-ра, содержащего 1,2 *г* Na-соли 2-(*п*-толилазо)-1-нафтол-4-сульфокислоты, и аналогично получают (подкисление HCl (к-той) до pH 2) хлоргидрат I ф-лы $C_{21}H_{41}O_{12}N_7 \cdot HCl$, чешуйки, содержащий 820 ед./*мг*. Р-р 1 *г* хлоргидрата II в 50 *мл* воды восстанавливают тонкой амальгамированной Al-стружкой, отфильтровывают $Al(OH)_3$, маточный фильтрат подкисляют HCl (к-той) до pH 4,8, прибавляют 50 *мл* р-ра, содержащего 1,2 *г* Na-соли 2-фенилазо-1-нафтиламин-4-сульфокислоты, и аналогично получают (подкисление H_2SO_4 до pH 2) 0,65 *г* сульфата II. С. Петрова

29927 П. Способ получения белковых гидролизатов. Бейкер, Питерсен (Process for the hydrolysis of proteins. Baker Bruce E., Petersen Jorgen W.) [Her Majesty The Queen in the Bight of Canada as represented by The Minister of National Defence]. Канад. пат. 512760, 10.05.55

В процессе кислотного гидролиза белков (напр., казеина) для получения белковых гидролизатов, применяемых перорально в белковой терапии, патентуется гидролиз белков при т-ре, не превышающей 100° в присутствии в-в, выделяющих SO_2 для предотвращения разложения триптофана. Напр., гидролиз проводят в водн. р-ре H_2SO_3 (содержащем 29 *г/л* SO_2) и H_2SO_4 или HCl или их смесей до желаемой степени гидролиза белка. Ю. Вендельштейн

29928 П. Разделение компонентов актиномицина С. Шмидт-Кастнер, Аухаген (Trennen der Komponenten des Actinomycins C. Schmidt-Kastner Günter, Auhagen Ernst) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 934715, 5.07.56

Доп. к пат. ФРГ 930579 (РЖХим, 1957, 39119) предложен способ разделения актиномицина С и других актиномицинов на компоненты при помощи разделительной хроматографии. В качестве р-рителей применяют смесь р-ра соли ароматич. оксикарбоновой или оксисульфоновой к-ты и не смешивающегося с водой органич. в-ва (высшие алифатич. спирты, простые алифатич. эфиры и сложные эфиры). Напр., смешивают 2,5 объема ди-*н*-бутилового эфира (**I**), 2,5 объема бутанола и 5 объемов 8%-ного водн. р-ра Na-соли *м*-крезотиновой к-ты (**II**), взбалтывают, отделяют водн. фазу, размешивают ее с целлюлозой в однородную кашицу, наполняют хроматографич. колонну (5,3 × 44 *см*), пропускают 200 *мл* органич. фазы, в верхнюю часть колонны вносят р-р 5 *г* актиномицина Bo 601 (**III**) в небольшом кол-ве органич. фазы и пропускают органич. фазу; **III** разделяется при этом на 4 зоны, которые элюируют и обрабатывают обычным образом; из 2-й зоны после многократной кристаллизации получают 2 *г* чистого актиномицина. Для разделения актиномицина X (**IV**) применяют смесь 1,5 объемов I, 3,5 объемов этилацетата и 5 объемов 10%-ного водн. р-ра II; р-р 5 *г* **IV** в 200 *мл* органич. фазы разделяют, как описано выше, на 3 зоны; отдельные фракции упаривают в вакууме, растворяют в C_6H_6, фильтруют и очищают хроматографией на Al_2O_3; вымывание хроматограммы производят этилацетатом, и полученные таким образом элюаты упаривают до начала кристаллизации; получают: из 1-й фракции 1,8 *г* актиномицина X_2, из 2-й фракции 1,2 *г* актиномицина X_1, из 3-й фракции 0,6 *г* актиномицина X_0. А. Травин

29929 П. Рентгеноконтрастные смеси, стабилизированные карбоксиметиловыми эфирами декстрана. Новак, Хог (Carboxymethyl dextran ether-stabilized contrast compositions. Novak Leo J., Hogue Walter S.) [Midland Chemical Corp.]. Пат. США 2746906, 22.05.56

Патентуется способ стабилизации рентгеноконтрастных смесей, состоящий в добавлении к водн. суспензии сульфата Ba или Bi 0,2—0,5% карбоксиметилдекстрана, содержащего 2—3 $HOOCCH_2$-группы в каждом ангидроглюкопиранозидном фрагменте и полученного обычным образом из нативного негидролизованного декстрана. При pH 5—9,5 указанные рентгеноконтрастные суспензии стабильны в течение неопределенного времени. А. Травин

29930 П. Препарат смолы с адсорбированной ароматической оксикарбоновой кислотой. Гастус (Hydroxy aromatic carboxylate-resin adsorption composition. Gustus Edwin L.) [R. J. Strasenburgh Co.]. Канадск. пат. 518324, 8.11.55

Патентуемый терапевтич. препарат для лечения ревматоидного артрита состоит из полиамидной смолы с адсорбированным на ней анионом к-ты, обладающей противоартритной активностью. Строение к-ты: бензольное ядро. содержащее ⩽ OH-групп и боковую цепь, состоящую из ⩽ 2 атомов C и содержащую COOH-группу, причем по меньшей мере одна OH-группа ядра связана с COOH-группой боковой цепи. В качестве применяемых к-т названы гензитиновая, салициловая и гомогензитиновая. Ю. Вендельштейн

29931 П. Способ приготовления устойчивых, растворимых в воде препаратов из растворимых солей нафтионовой кислоты и производных адренохрома. Флейшхаккер, Барсел (Verfahren zur Herstellung haltbarer wasserlöslicher Produkte von löslichen Salzen der p-Naphthionsäure mit Adrenochromverbindungen. Fleischhacker Desider, Barsel Norman) [International Hormones, Inc.]. Пат. ФРГ 948185, 30.08.56

Предложен способ получения растворимых в воде кровеостанавливающих препаратов в виде комплексных соединений солей нафтионовой к-ты (I, к-та Ia) с семикарбазоном (II) или монооксимом (III) адренохрома, при весовом соотношении **I : II** или **I : III** = = 20 : 1. Препараты должны содержать ⩾ 1% I и ⩾ 0,05% II или III. В 1 *л* дистил. воды растворяют при нагревании 100 *г* Na-соли **Ia**, вносят 5 *г* II или **III** при перемешивании и получают прозрачный р-р. Препарат устойчив, выдерживает стерилизацию и при внутримышечном введении в дозе 10 *мг* и более не вызывает некрозов или других побочных р-ций. Приготовленный указанным выше способом р-р упаривают досуха при —20° и 100 μ рт. ст., полученный сухой продукт смешивают с обычными наполнителями (молочный сахар, крахмал и т. п.) и таблетируют таким образом, чтобы 1 таблетка содержала ∼1 *мг* II или III. Суточный прием 3—5 таблеток. А. Травин

См. также: Лекарств. органич. в-ва 28676, 28692, 28698, 28715—28717, 28721, 28723, 28727, 28759, 28775, 28778—28780, 28787, 28790, 28802—28804, 28806, 28809, 28811, 28821, 28854, 28892, 28970, 29787, 29805, 29814; 11716Бх, 11719Бх, 11721Бх, 11723Бх, 11724Бх, 11727Бх, 11742Бх, 11743Бх, 11745Бх, 11758Бх, 11772Бх, 11773Бх, 11777—11783Бх. Алкалоиды 11792Бх. Природные в-ва растительного происхождения 28912, 11788Бх. Глюкозиды 29802. Витамины 28953, 29954; 11027Бх. Гормоны 11089Бх. Антибиотики 28703, 28710, 28958—28961, 28963; 11196—11199Бх, 11207Бх. Лекарств. формы 10821Бх, 10923Бх. Анализ 28477, 28522; 10837—10841Бх, 10874Бх

ПЕСТИЦИДЫ

Редакторы *Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников*

29932. **Химические средства защиты растений.** Мельников Н. Н., **Рохлин М. И.,** Хим. пром-сть. 1957, № 7, 417—421

Обзор. Произ-во и применение пестицидов в СССР. И. Мильштейн

29933. **Химия на службе сельского хозяйства. Современные средства защиты растений. IV. Гербициды.** Хольц (Die Chemie hilft der Landwirtschaft. Die modernen Pflanzenschutzmittel. IV. Herbizide. Holz W.), Chem. Labor und Betrieb, 1957, **8,** № 7, 278—284 (нем.)

Обзор. Гербициды сплошного (хлорат Na, арсенит Na и CCl_3COONa) и избирательного действия (динитро-*о*-крезол, динитро-*о-втор*-бутилфенол, цианаты, минер. масла, 2,4-Д, 2М-4Х, 2,4,5-Т, 2,4-дихлорфенокси-γ-масляная и 2-метил-4-хлорфенокси-γ-масляная к-ты, 2,4-дихлорфеноксиэтилсульфат Na, изопропиловые эфиры фенил-(I)- и 3-хлорфенилкарбаминовых к-т, смесь I и изопропилксантогената Na, 1-нафтилфтальаминовая к-та, N-*n*-хлорфенил-N′,N′-диметилмочевина и эндоталь). Сообщение III см. РЖХим, 1958, 19042. К. Бокарев

29934. **Современные требования, предъявляемые к инсектицидам, применяемым в военном деле.** Алперт, Банн (Current requirements for military insecticides. Alpert Morris, Bunn Ralph W.), Soap and Chem. Specialties, **1957, 33,** № 7, 63—65, 91, 93 (англ.)

Основанием для отбора принятых на снабжение армии, флота и авиации инсектицидов являются такие факторы, как: эффективность, безопасность, универсальность действия, стабильность при хранении, невысокая стоимость и доступность, а также эффективность против устойчивых насекомых. В настоящее время принят следующий набор пестицидов, который периодически уточняется и пересматривается. Инсектициды: (р-ры) — хлордан (I) 2%, дильдрин (II) 0,5%, ДДТ 5% и 20%, ДДТ 10% + линдан (III) 2%; (порошки для суспензии) — ДДТ 75%, II 50%, III 50%; (дусты) — ДДТ 10%, III 1%; ДДТ 100%; (концентраты эмульсий) — I 46%, II 18%, ДДТ 25%, III 12%, малатион (разрабатывается); (аэрозоли) — ДДТ + аллетрин; (прочие) — арсенат Pb, ИСО, никотин-сульфат, S, зимнее масло, летнее масло. Родентициды: $Ca(CN)_2$, $CH_2FCOONa$, P_2Zn_3, антикоагулянты. Репелленты: (накожный препарат) M2020, (для обработки одежды) M1960. Ю. Фадеев

29935. **Успехи в борьбе с москитами в США.** Паннон (The progress of mosquito control in New York and New England. Pannone Joseph F.), Mosquito News, 1956, **16,** № 2, 76—78 (англ.)

Описаны меры борьбы с москитами в штатах: Нью-Йорк, Мэн, Нью-Гэмпшир, Вермонт, Массачусетс, Коннектикут и Род-Айленд. А. Седых

29936. **Влияние аэрозоля линдана на насекомых — вредителей запасов. III. Исследование потери остатков линдана и его влияние на насекомых — вредителей запасов.** **Ида, Кацуя,** Ботю кагаку, Scient. Insect Control, 1957, **22,** № 2, 235—241 (японск.; рез. англ.)

Потерю линдана (I) в результате сублимации из прилипших на предметы аэрозольных частиц I можно вычислить по ф-ле $R = R_0e^{-kt}$, где R — величина остатка через время t, а R_0 — первоначальный остаток и k — коэф. пропорциональности (коэф. потери). После преобразования ф-ла приобретает вид: $\lg R = \lg R_0 - kt\lg e$. При отсчете времени в днях величина k в лаборатории равна 0,235—0,298, а в условиях теплицы — на потолке 0,1066, на стенах 0,0679 и на полу 0,1004, что, видимо, связано с влиянием токов воздуха, которые различны в лаборатории и теплице. В опытах 100%-ная гибель амбарного долгоносика происходила в течение 4 дней при контакте с осадком I, равным 0,006 γ на 95 *см*². При окуривании теплиц I в дозе 0,54 *г/м*³ на стенах и на полу оседало соответственно 152,2 и 1766,0 γ на 95 *см*². Учитывая, что для стен и полов в теплицах *к* равен соответственно 0,0679 и 0,1004, расчет по приведенной ф-ле показывает, что продолжительность токсич. действия I на полу и стенах будет в этом случае соответственно 125 и 110 дней. Часть II см. РЖХим, 1957, 51813. Ю. Фадеев

29937. **Химические способы борьбы с вредителями льна. Рудакова В. П.,** Бюл. научно-техн. информ. Н.-и. ин-та с.-х. сев.-вост. р-нов нечерноземн. полосы, 1957, № 2-3, 44—45

Для защиты всходов льна от льняной блохи семена (С) льна опудривают 12%-ным дустом ГХЦГ или протравливают меркураном (I) (из расчета 10—20 *г* ГХЦГ или 1,5 *г* I на 1 *кг* С). ГХЦГ и I не только защищают от вредителей, но и стимулируют рост льна. Урожай С с 1 *га* увеличивается на 330 *кг*, соломки на 1050 *кг*. И. Мильштейн

29938. **Уничтожение комаров *Aëdes aegypti* в Америке. Северо** (Eradication of the *Aëdes aegypti* mosquito from the Americas. Severo Octavio Pinto), Mosquito News, 1956, 16, № 2, 115—121 (англ.)

Уничтожение комаров *Aëdes aegypti*, распространяющих желтую лихорадку, достигнуто обработкой зданий в населенных пунктах 3- и 5%-ными р-рами, эмульсиями или суспензиями ДДТ. Обработку проводили снаружи и внутри помещений. В пунктах, насчитывающих до 1000 зданий, достаточно 1 хорошо проведенной обработки; в пунктах с > 5000 зданиями требуется 4 обработки. К статье приложена карта Северной и Южной Америки с обозначением областей, в которых до сих пор встречается *A. aegypti*. А. Седых

29939. **Результаты опытов по применению инсектицидных лаков для борьбы с насекомыми на кораблях. Мотоки,** Нихон кокай гаккайси, J. Naut. Soc. Japan, 1957, № 16, 115—119 (японск.; рез. англ.)

Для уничтожения тараканов наряду с фумигацией HCN рекомендуется применять лак, содержащий (в вес. %): дильдрин (I) 4,5, ГХЦГ 2,5, р-ритель 93. I обеспечивает длительное остаточное инсектицидное действие лака. К. Швецова-Шиловская

29940. **Применение инсектицидов остаточного действия против анофелесов в хижинах африканского типа. Бернетт** (Trials of residual insecticides against Anaphelines in African-type huts. Burnett G. F.), Bull. Entomol. Res., 1957, 48, № 3, 631—668 (англ.)

Приведены результаты пятилетних опытов по изучению остаточного действия инсектицидов против комаров *Anopheles gambiae* и *A. funestus* в хижинах местного населения Кении при закрытых пологом дверях. ДДТ в виде суспензии в дозе 2,5 *г/м*² в хижинах, оштукатуренных абсорбирующим илом, убивал в течение 8 месяцев ~ 50% залетавших в хижину самок анофелесов. ГХЦГ в тех же условиях и при дозе 0,24 *г* γ-изомера на 1 *м*² убивал ~ 50% комаров в течение ⩾ 9 месяцев. На неабсорбирующих стенах токсич. действие инсектицидов быстро падало в течение 3 месяцев и становилось незначительным к пятому месяцу; более эффективным в этом случае был дильдрин (I). Суспензии смеси ДДТ и ГХЦГ неэффективны, хотя осадки ДДТ были ~ 2,1 *г/м*². ГХЦГ в мочевиноформалиновой смоле в дозе 2,5 *г* γ-изомера

на 1 $м^2$ действовал более продолжительно, но был неэкономичным. Суспензия альдрина на абсорбирующих стенах действовала менее длительно, чем ГХЦГ. Обработки всей хижины более эффективны, чем обработки только части их. Действие I фумигационного типа определяется частицами, которые не проходят через фильтровальную бумагу, тогда как ГХЦГ обладает истинно фумигационным действием. Частицы I могут осаждаться на чистых поверхностях, вносимых в сильнообработанные хижины, даже спустя 15 месяцев после опрыскивания и сообщают таким поверхностям токсич. свойства. Дым от сжигания древесины инактивирует I, а на ГХЦГ существенно не действует. На эффективность обработок значительное влияние оказывают сезонные изменения, особенно влажность атмосферы. Ю. Фадеев

29941. **Химические соединения в борьбе с термитами.** Хил (Chemicals in termite control. Heal Ralph E.), Soap and Chem. Specialties, 1957, **33**, № 8, 73—76, 109 (англ.)

В борьбе с термитами, повреждающими дома и хозяйственные постройки, рекомендуется проводить полив почвы с наружной стороны фундаментов, а также с внутренней стороны эмульсиями или масляными р-рами инсектицидов: ГХЦГ (0,8% γ-изомера), хлордан (1%), дильдрин (0,5%), ДДТ (8%), линдан (0,8%), арсенит Na (10%), трихлорбензол (33%). Ю. Фадеев

29942. **Обработка сборно-щитовых домов в целях защиты от повреждения термитами.** Смит (New approaches to «sub» treatment of slab houses. Smith Myron W.), Pest. Control, 1957, **25**, № 7, 36, 38, 40 (англ.)

Рассмотрены методы и препараты, применяемые для борьбы с повреждениями сборно-щитовых домов термитами. Новые летучие инсектициды типа хлордана, дибромэтана и трихлорбензола облегчают борьбу с термитами, так как при их использовании не требуется сплошного покрытия всех поверхностей, а достаточно местное внесение. Ю. Фадеев

29943. **Получение Байер L 13/59 и ДДВФ, меченных P^{32}, и их абсорбция и перемещение в тканях черного таракана.** Акри, Бейберс, Митлин (Preparation of P^{32}-labeled Bayer L 13/59 and DDVP, and their absorption and translocation in the American cockroach. Acree Fred, Jr, Babers Frank H., Mitlin Norman), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 6, 808—812 (англ.)

Получены радиоактивные Байер L 13/59 (I) и ДДВФ (II) и изучено их распределение в тканях нимф *Periplaneta americana* (L) I и II синтезированы в вакуумном приборе, позволяющем перемещать продукты р-ции в замкнутой системе. В смесь 1 *г* красного P^{32} (активность 168 *мкюри*) и 1,25 *мл* PCl_3 пропускают сильный ток сухого Cl_2 до образования PCl_5, который разлагают, добавляя 4 *г* порошка Sb и получая $P^{32}Cl_3$ с выходом 79%. $P^{32}Cl_3$ прибавляют к CH_3OH, отгоняют побочные продукты р-ции в вакууме и выделяют диметилфосфит, меченный P^{32} (III) с выходом 68,5%. К 2,76 *г* III прибавляют 2,5 *мл* хлораля, нагревают смесь 8 час. на теплой водяной бане, разбавляют смесь 5 *мл* CCl_4, охлаждают и выделяют с выходом 27,1% продукт р-ции, содержащий 91% I, с активностью 4830 имп/мин на 1 *мг*. 200 *мг* I растворяют в 1,5 *мл* воды и дегидрохлорируют двумя каплями NaOH при 40°, выход II (86%-ный препарат) 46,5%, активность 812 имп/мин на 1 *мг*. Для разделения I и II радиометрич. хроматографией на бумаге применяют в качестве р-рителя смесь 25 *мл* скеллизольва Б и 0,62 *мл* *н*-C_4H_9OH насыщ. водой; R_f для I и II равны соответственно 0,7 и 0,85. Спирт. р-ры I и II наносят на спинные цервикальные мембраны нимф *P. americana*. В случае с I гемолимфа и все ткани были радиоактивными, через 20 час. радиоактивность сосредоточивалась в кишке. При обработке II наибольшая часть радиоактивности была в сердце; через 22 час. P^{32} сосредоточился в жировых тканях и только небольшая часть P^{32} найдена в кишке. И. Мильштейн

29944. **Углубленное изучение с помощью биоиндикатора применения инсектицидов. X. Восприимчивость к паратиону рисовой огневки, питающейся на различных фазах развития риса.** Хасидзумэ, Ямасина, Нихон оё добуцу контю гаккайси, Japan. J. Appl. Entomol. and Zool., 1957, **1**, № 1, 15—19 (японск.; рез. англ.)

Изучено влияние фазы развития кормового растения на восприимчивость рисовой огневки *Chilo suppressalis* Walker к паратиону (I). LD_{50} I для гусениц 3-го возраста 2-го поколения, питавшихся на стеблях риса в фазе образования метелки, была в 2,55 раза выше, чем для таких же гусениц, но питавшихся рисом в фазе кущения. Кроме того, восприимчивость гусениц 2-го поколения вообще ниже, чем 1-го поколения: отношение LD_{50} для гусениц 3-го возраста 1-го поколения, питавшихся на рисе в фазе кущения, к LD_{50} для таких же гусениц 2-го поколения было равно 1:1,42. Сообщение IX см. РЖХим, 1958, 2320. Ю. Фадеев

29945. **Системные инсектициды в борьбе с подкожными паразитами.** Пеллегрини (La lotta contro l'ipodermosi con insetticidi sistemici. Pellegrini D.), Veterin. ital., 1957, **8**, № 11, 1113—1115 (итал.)

Обзор. Применение фосфорорганич. инсектицидов — L 13/59 (диметил-1-окси-2,2,2-трихлорэтилфосфонат) и ЕТ-57 (О,О-диметил-О-2,4,5-трихлорфенилтиофосфат) — для борьбы с паразитами рогатого скота. К. Герцфельд

29946. **Новейшие опыты применения системных инсектицидов на хлопчатнике, 1955—1956 гг.** Симон (Nuevas experiencias en el uso de insecticidas sistémicos enfel algodonero, 1955—56. Simon Juan E. Bol. Estac. exptl agric. «La Molina», 1956, № 65, 29 p., ill.) (исп.; рез. англ., нем.)

Против хлопковой тли и цикадки *Empoasca* эффективность обработки в полевых условиях препаратом метасистокс (I) (300 *мл/га*) сохраняется в течение 6 недель, ситамом (300 *мл/га*) 2—3 недели, ОМПА (300 *мл/га*) 1—2 недели. Тимет (130 *кг/га*) эффективен против хлопковой тли в течение 9 недель. I (300 *мг/га*) эффективен также и против клеща *Paratetranychus peruvianus*, но токсич. действие проявляется только через 4 дня после обработки. I (0,1%) и экатин (0,1%) совершенно неэффективны против *Dysdercus peruvianus* и *Pseudococcus citri* и недостаточно эффективны против *Pinnaspis minor* и *Leucothrips theobromae*. Ю. Фадеев

29947. **Поведение системных инсектицидов — О,О-диэтил-S-β-(диэтиламино)-этилтиолфосфата и его солей в растениях.** Меткаф, Стаффорд, Фукуто, Марч (The systemic behavior of O,O-diethyl S-2-(Diethylamino) ethyl phosphorothiolate and its salts. Metcalf R. L., Stafford E. M., Fukuto T. R., March R. B.), J. Econ. Entomol., 1957, **50**, № 2, 205—210 (англ.)

Синтезированы и исследовано поведение в растениях $(C_2H_5O)_2P(O)SCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (I), $(C_2H_5O)_2P(S)$-$OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (II) и кислой щавелевокислой соли I (III) (т. пл. 93—95°), содержащих P^{32}. II, полученный, исходя из красного облученного нейтронами P, количественно изомеризовался в I (нагревание 2,5 часа при 120—180°). I легко образует третичные аммониевые соли с эквимолекулярным кол-вом сильной к-ты (щавелевой, пикриновой, фталевой, *п*-толуолсульфокислотой) и четвертичную аммониевую соль с диме-

тилсульфатом. Проникновение I, II и III в растения лимонов, хлопчатника через листья, корни и при нанесении на кору стволов и в плоды апельсинов и лимонов определялось по радиоактивности и токсичности объектов для *Metatetranychus citri* (Mc. G.), *Tetranychus telarius* (L.), *Heliothrips haemorrhoidalis*. I и III переносятся при всасывании корнями растений с одинаковой скоростью; при нанесении на кору ствола и при погружении листьев лимона в р-р I накапливается скорее, чем III. Через 144 час. в листья лимона проникает 34,2% III, 43,5% цитрата I, 33,5% *n*-толуолсульфоната I, 34,6 хлоргидрата I. Плоды (лимоны и апельсины) после опрыскивания до полного смачивания р-ром III, взятым в конц-ии 0,106 *г/л*, содержали III меньше, чем допускается стандартом. Кожица плодов через 28 дней после обработки содержала III в кол-ве 0,08—0,32 *мг/кг*. В результате обработки семян хлопчатника I, III и тиоловым изомером деметона (IV), взятыми в кол-ве 2 *мг* на 1 семя, растения, выращенные из обработанных семян, устойчивы к *Frankliniella tritici* (Fitch) в течение 2—5 недель, причем продолжительность защиты увеличивается в ряду IV > I > III. Средняя летальная конц-ия I в листьях хлопчатника при экспозиции 24 часа для *T. telarius* составляла 11 *мг/кг*. I и III чрезвычайно сильные ингибиторы холинэстеразы нервов и мускулов. J_{50} III, I и II для холинэстеразы головы мухи in vitro равны соответственно $5 \cdot 10^{-9}$, $3 \cdot 10^{-8}$ и $3 \cdot 10^{-6}$ *M*. Хроматографией или электрофорезом на бумаге хлороформенных экстрактов листьев хлопчатника или сока лимонов выделить продукты превращения в растениях I и II не удалось. Это доказывает, что I и III являются эндолитич. системными ядами.

К. Швецова-Шиловская

29948. **Инсектицидные свойства и общая характеристика 1-нафтил-N-метилкарбамата. Хейнс, Ламбрек, Мурфилд** (Insecticidal properties and characteristics of 1-naphthyl N-methylcarbamate. Haynes Harry L., Lambrech Joseph A., Moorefield Herbert H.), Contribs Boyce Thompson Inst., 1957, 18, № 2, 507—513 (англ.)

Новый инсектицид— 1-нафтил-N-метилкарбамат (севин) (I) имеет т. пл. 145°, d_{20}^{20} 1,232, давление паров при 26° < 0,005 *мм* рт. ст., растворимость в воде <0,1%. Умеренно растворим в ацетоне, N,N-диметилформамиде, изофороне, циклогексаноне, устойчив к свету, нагреванию, действию к-т, но гидролизуется в сильно щел. среде. Малотоксичен для теплокровных: LD_{50} для крыс при пероральном введении 500—700 *мг/кг*; при подкожном введении для кроликов $LD_{50} > 2$ *г/кг*; хронич. отравлений I не вызывает. По характеру токсич. действия на насекомых I является ингибитором холинэстеразы; при опрыскивании растений водно-ацетоновой эмульсией I LD_{50} в *мг* на 100 *мл* для различных насекомых были равны: мексиканский фасолевый жук (МФЖ), 0,8; гороховая тля, 2; *Prodenia eridania* (Cram.), 10; комнатные мухи, 20; двупятнистый клещ, > 150. I обладает слабым системным действием и при применении путем внесения в почву достаточно эффективен только по отношению к МФЖ. Лучший способ применения I — опрыскивание или опыление растений, для чего в полевых условиях применяют 25—50%-ные смачивающиеся порошки, 24%-ные концентраты, из которых готовят водн. эмульсии, 5%-ные дусты; норма расхода I 0,55—2,2 *кг/га*. При этом I не проявляет фитотоксичности и может применяться без вреда для хлопка, томатов, фасоли, табака. В полевых условиях наилучшие результаты получены против МФЖ; хорошие результаты I дал против *Carpocapsa pomonella* (L.), *Argyrotaenia velutinana* (Wlk.), *Grapholitha molesta* (Busck), *Anuraphis roseus* Baker, *Desmia funeralis* (Hbn.), *Leptinotarsa decemlineata* (Say), *Cotinis nitida* (L.), *Heliothis zea* (Boddie), *Epitrix cucumeris* (Har.), *P. ornithogalli* Guen, *Empoasca fabae* (Harr.) По лабор. данным I — хорошее средство для борьбы с вредителями хлопка: *Anthonomus grandis* Boh. *Pectinophora gossypiella* (Saund.), *Aphis gossypii* Glov. По отношению к мухам, клещам, муравьям и кузнечикам I малоактивен. При применении I в виде 50%-ного смачивающегося порошка для обработки семян (2 *кг* I на 100 *кг* семян) листья выросших из них растений через 14 дней полностью убивали питающихся ими МФЖ и на 50% личинки *P. eridania*.

Г. Швиндлерман

29949. **Химический метод борьбы против мальвовой моли. Исмайлов М. Г.**, Бюл. научно-техн. информ. Азерб. н.-и. ин-та хлопководства, 1957, № 2 9—14

Для борьбы с мальвовой молью хлопчатник обрабатывают дустами ДДТ + S (I) и арсената Ca + S (II), а также тиофосом (III). При опылении I против 1-го и 2-го поколений мальвовой моли (ММ) нормы расхода препарата 40, 40 и 60 *кг/га* соответственно. Расход II в этом случае составлял 30 и 40 *кг/га*. III действовал слабо. При наличии у ММ растянутой яйцекладки рекомендуется проводить в борьбе с 1-м и 2-м поколением ММ по 4 обработки I или II.

Л. Стонов

29950. **Эффективность дибромэтана против восковой моли. Кребс** (Ethylene di-bromide — death to the wax moth. Krebs H. M.), Amer. Bee J., 1957, 97, № 4, 132—133 (англ.)

Для обработки сотовых рамок, зараженных восковой молью, предложена фумигация дибромэтаном (I). Рамки плотно складываются стопкой, сверху накрываются грубой плотной тканью, которую поливают I из расчета 1 *г* на 1 *м*³ внутреннего объема стопы рамок. При таком методе обработки отпадает необходимость в газонепроницаемых камерах и достигается высокий эффект. В фумигационной камере высокая эффективность достигается при дозе I 0,5 *г/м*³.

Ю. Фадеев

29951. **Современные проблемы опрыскивания смесями пестицидов. Мадсен** (Mixing sprays presents problems. Madsen Haroll F.), West. Fruit Grower, 1957, 11, № 2, 33—36 (англ.)

29952. **Влияние ветра на производительность некоторых типов сопел при опрыскивании сорняков. Морган, Расмуссен, Ортон** (The effects of wind on delivery patterns of nozzles used for weed spraying. Morgan M. J., Rasmussen L. W., Orton L. W.), Weeds, 1957, 5, № 4, 350—361 (англ.)

Применение опрыскивателей с малыми отверстиями в сопле и увеличение давления в опрыскивателе повышало снос р-ров гербицидов.

Л. Стонов

29953. **Изучение прибора для определения уровня и скорости истечения жидкости для опрыскивающих машин. Гарман** (A study of a flow meter for spray machines. Garman Philip), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 2, 223 (англ.)

29954. **Определение современных инсектицидов в пищевых продуктах. Пеллати** (Dosamenti dei moderni insetticidi negli alimenti. Pellati Renzo), Latte, 1957, 31, № 4, 267—272; Techn. molit; 1957, 8, № 4, 91—99 (итал.)

Для определения ДДТ в молоке и молочных продуктах 200 *г* молока извлекают 1 раз 250 *мл* и 3 раза по 100 *мл* смесью эфира и гексана (3 : 1), экстракт упаривают досуха и определяют в остатке Cl по методу Степанова. Для колориметрич. определения ДДТ 100 *г* молока центрифугируют, добавляют 100 *мл* спирта и извлекают 50 *мл* петр. эфира; для сыра величину навески подбирают такую, чтобы содержание жира

не превышало 5 *г* в 100 *мл* его водн. эмульсии, дальше поступают, как в первом случае. Остаток экстракта нитруют и добавлением CH_3ONa превращают продукт нитрования в окрашенное соединение, которое определяют колориметрически. Токсафен определяют по Джонсону (РЖХим, 1955, 46275). К. Герцфельд

29955. **Остатки токсафена, хлордана, паратиона, малатиона и деметона на некоторых свежих овощах. Ван-Мидделем, Уэйтс** (Residues of toxaphene, chlordane, parathion, malathion and demeton on several fresh vegetables. Van Middelem C. H., Waites R. E.), Proc. Amer. Soc. Hortic. Sci., 1955, 65, 365—370 (англ.)

Определены остатки инсектицидов на с.-х. культурах через различные промежутки времени после опрыскивания или опыления, которое производилось неоднократно, с интервалами в 4—10 дней. Найдены (указаны в-во, овощи, число опрыскиваний, расход препарата в *кг/га* при каждой обработке, промежутки времени, прошедшие с момента последней обработки и соответственно остатки инсектицидов в *мг/кг*): токсафен, томаты, 8, 1,12—3,9, 5 и 7 дней, 2,29—3,97 и 2,05—3,54; хлордан, латук, 4, 9,7—12,8, 4 часа, 2,7 и 14 дней, 4,17—13,65, 2,16—6,43, 1,43—3,91 и 1,02—2,42; паратион, ботва турнепса, 3, 0,12—0,33, 4 и 24 часа, 3 и 7 дней, 7,19—31,07, 5,02—10,37, 2,08—4,70 и 0,81—2,62; малатион, шпинат, 2, 0,15—0,23, 4 часа, 3 и 7 дней, 80,5—142,8, 13,0—29,5 и 2,2—6,2; деметон, стручки ломкой фасоли, 2, $\sim$ 0,27, 20 дней, 0,3—0,4. В стручках ломкой фасоли выращенной из семян, вымоченных в течение 1 часа в 2%-ном р-ре деметона, последний не обнаружен. Г. Швиндлерман

29956. **Удаление остатков токсафена и паратиона с томатов, зеленых бобов, сельдерея и горчицы путем отмывки детергентами. Томпсон, Ван-Мидделем** (The removal of toxaphene and parathion residues from tomatoes, green beans, celery and mustard with detergent washings. Thompson B. D., Van Middelem C. H.), Proc. Amer. Soc. Hortic. Sci., 1955, 65, 357—364 (англ.)

При мытье овощей с целью удаления остатков (О) инсектицидов наилучшим моющим средством оказалось нейтр. мыло (1%-ный р-р); из 16 опробованных синтетич. детергентов (СД) различных типов лучшие результаты дал СД типа алкиларилового эфира полиэтиленгликоля (0,1%-ный р-р). О токсафена на овощах составляли (в *мг/кг*) (приведены последовательно О у необмытых овощей, О после обмывания водой, СД, мылом): томаты, 3,69, 3,31, 3,19, 3,27; зеленые бобы, 31,07, 24,91, 13,18, 12,25; сельдерей, 60,44, 25,81, 16,99, 16,42; горчица, 233,64, 100,02, 23,69; 20,77. О паратиона (показатели те же): томаты, 0,30, 0,25, 0,25, 0,27; зеленые бобы, 2,31, 1,47, 1,13, 1,12; горчица, 25,69, 8,99, 4,38, 3,38. Сельдерей и бобы после обмывания СД при хранении теряют в весе больше, чем обмытые водой и мылом; для томатов потеря в весе во всех случаях одинакова. Г. Швиндлерман

29957. **Опасность, связанная с применением пестицидных препаратов. Часть II. Кук** (Hazards in pest control operations. Part II. Cook Warren A.), Mod. Sanit., 1956, 8, № 1, 24, 41—46 (англ.)

Приведены указания и рекомендации по охране труда и технике безопасности при работах с родентицидами (Р) и препаратами для фумигации (ПФ). Токсич. Р являются препарат 1080 (I) и варфарин (II). I может проникать через неповрежденную кожу. Отравляющее действие оказывает Р, содержащий 0,5%. II. Противоядием служит витамин К. При работах с эмульсиями Р токсич. действие оказывают также органич. разбавители: CCl_4, C_6H_6 и др. Токсич. ПФ: HCN, NaCN, $Ca(CN)_2$, смесь NaCN и $NaClO_3$. При обработке смеси NaCN и $NaClO_3$, HCl (к-той) указанием на опасность является раздражение глаз, вызываемое ClCN. Предельно допустимая конц-ия HCN в воздухе 10 *мг/л*. При работе в течение 0,5—1 час. допустимы конц-ии HCN — 50 *мг/л*. Необходимо также помнить о способности HCN взрываться при содержании его в воздухе в конц-ии 5,6—40%. К опасным ПФ относится также CH_3Br (III). При работе в течение 6—8 час. допускается присутствие в воздухе 20 *мг/л* III. Опасным является наличие скрытого периода отравления III 2—48 час. При попадании на кожу III вызывает ожоги и опухоли. К профилактич. мероприятиям относится хорошее вентилирование помещений (при подготовительных работах с порошками вентиляцию следует выключать). К средствам личной защиты относятся противогазы, респираторы, перчатки и очки. При работах с цианидами требуется наличие следующих противоядий: амилнитрата, р-ров $NaNO_2$ (0,3 *г* в 10 *мл*) и $Na_2S_2O_3$ (12,5 *г* в 50 *мл*) для подкожных вспрыскиваний. Часть I см. РЖХим, 1956, 55095. С. Яворовская

29958. **Новые фунгициды. Данеган** (How fungicides are being developed. Dunegan John C.), Producer's Rev., 1957, **47**, № 2, 13—14 (англ.)

Краткий обзор. Е. Андреева

29959. **Роль промышленности в разработке новых фунгицидов. Брандес** (Industry's part in meeting our fungicide requirements. Brandes Gordon A.), Agric. Chemicals, 1956, **11**, № 3, 42—45, 137, 139, 141 (англ.)

Обзор. Потребность и применение S, бордосской жидкости, цинеба, фербама, каратана, тиурама, каптана, дитана, аразана, спергона, фигона и доу 9В в с. х. Е. Андреева

29960. **Фунгицидная активность и строение. Фунгицидная активность трихлорметилтиолсульфонатов. Джонстон, Рюггеберг, Блок** (Fungicidal activity and structure, fungicidal activity of trichloromethyl thiolsulfonates. Johnston Thomas P., Rueggeberg H. C., Block Seymour S.), J. Agric. and Food Chem., 1957, **5**, № 9, 672—674 (англ.)

Синтезированы и испытаны в качестве фунгицидов на *Curvularia lunata* и *Monilinia fructicola* в-ва с общими ф-лами RSO_2SCCl_3 (I) и $ArSO_2SC_6H_4NO_2$-*o* (II). I получены добавлением CCl_3SCl при перемешивании к охлажд. 10%-ному водн. р-ру Na-солей алкил- или арилсульфинатов с последующим периодич. встряхиванием смеси в течение 0,5—1 час. Образовавшиеся I и II перекристаллизовывали из CH_3OH или, если они жидкие, переосаждали водой из р-ра в CH_3OH. В-ва общей ф-лы II получены из *o*-нитробензолсульфенилхлорида и Na-солей арилсульфинатов. При испытании фунгицидной активности р-ры I и II в $(CH_3)_2CHOH$ наносили на предметные стекла, р-ритель испаряли и наносили 1%-ную суспензию спор. Учет производился через 24 часа с использованием микроскопа. При изучении фунгицидной активности I получены следующие результаты (приводится R, выход в %, т-ра плавления в °C, LD_{50} в *мг/л* для *C. lunata*): CH_3 (III), 83,3, 56—58, > 1000; $^1/_2(CH_2CH_2CH_2CH_2)$ (IV), 55, 159—160, > 1000; $^1/_2$(1,3-C_6H_4), 68,5, 120—123, 89; $C_6H_5CH_2$, 50 83—85, < 1; *o*-$CH_3C_6H_4$, 73,2, 51—52, 2; *n*-$CH_3C_6H_4$, 76, 66—67,5, 2; $C_6H_5CH{=}CH$ (V), —, 95—97,5, 5; *o*-$C_2H_5C_6H_4$, 55, 29,5—31, 2; *n*-$(CH_3)_3CC_6H_4$ (VI), 65,3, 80—82, 59; *n*-FC_6H_4, 83, 37—38,5, 8; *o*-ClC_6H_4 70.5, 71—71,5, 2; *n*-ClC_6H_4 (VII), 94,2, 60—61, 7; 3,4-$Cl_2C_6H_3$, 72, 57—58, 2; *o*-$CH_3OC_6H_4$, 92, 112—113, 2; *n*-$CH_3OC_6H_4$ (VIII), 93,2, 55—56,5, 4; 5-Cl-2-$CH_3OC_6H_3$, 98, 104—105, 2; *м*-$NO_2C_6H_4$, 81,5, 65—66, < 1; *м*-$HO_2CC_6H_4$, 89,5, 158, 4; 3,5-$(HO_2C)_2C_6H_3$ (IX), 78, 200, 94; *n*-$CH_3CONHC_6H_4$, 58,5, 146—148, 2; 2-нафтил, 96, 56—57, 7: *n*-$C_6H_5OC_6H_4$ (X), 87,7, 43,5—50, 8; $^1/_2$(*м*-$C_6H_4SO_2C_6H_4$-*м*), 51, 151—156, 96;

C_6H_5, —, —, 2; *n*-$(CH_3)_2C_6H_3$, —, —, 5; *n*-$C_2H_5C_6H_4$, —, —, 2; *n*-кумил, —, —, 5; *n*-(1-метилбутил)-фенил, —, —, 100. При испытании на спорах *M. fructicola* LD_{50} III, IV, V, VI, VII, VIII, IX и X равнялись соответственно 1000, 1000, 2, 4, 1, 1, 15, 6 *мг/л*. При испытании II получены следующие результаты. Приводится Ar, выход на технич. продукт в %, т-ра плавления в °C, LD_{50} в *мг/л* для *C. lunata* и *M. fructicola*: C_6H_5, 85,5, 81—82, 126, 103; *n*-ClC_6H_4, 97, 122,5—123,5, > 1000, 124; *n*-$C_2H_5C_6H_4$, 50, 53—54, 270, 160; *o*-$CH_3C_6H_4$, 100, 109,5—110,5, > 1000, 71; *м*-$NO_2C_6H_4$, 96, 112—113, > 1000, 83. Результаты испытаний показали что введение второй CCl_3SSO_2-группы в ароматич. ядро понижает фунгицидное действие I. Активность *o*- и *n*-замещ. арильных производных I примерно одинакова. При увеличении длины цепи алкила в алкиларильных производных I токсичность в-в снижается. Фунгицидная активность обусловлена наличием в молекуле I CCl_3S-группы. Замена радикала $SCCl_3$ на *o*-$NO_2C_6H_4$-группу приводит к уменьшению активности соединений.

К. Швецова-Шиловская

29961. **Испытание нового препарата — паранитрофенола в борьбе с инфекционным усыханием лимонов.** Алешина О. А., Вестн. с.-х. науки, 1957, № 10, 99—105 (рез. англ., нем.)

При борьбе с несовершенным грибом *Deuterophoma tracheiphila* Petri, вызывающим инфекционное усыхание лимонов (Л), хорошие результаты в конц-ии 0,001% показали этилмеркурхлорид, этилмеркурфосфат, фенилмеркурнитрат, бисэтилмеркурфосфат, динитротрихлор-, динитророданбензол. *n*-Нитрофенол (I), обладающий внутрирастительным действием в конц-ии 0,005%, прекращал развитие *D. tracheiphila;* хинозол стимулировал его развитие. Все изученные в-ва в испытанных конц-иях не были токсичными для Л. При испытании в полевых условиях с 2- и 3-летними деревьями Л внесение в почву 50 *г* I на 1 растение оказывает в сухую погоду хорошее профилактич. действие при 90%-ном повреждении Л в контрольном опыте; при применении I непосредственно перед дождем наблюдаются сильные ожоги Л. Опрыскивание водн. р-ром I в конц-ии 0,05% предохраняет Л от «мальсекко» и антракноза цитрусовых; при опыливании 30%-ным дустом I на каолине Л ожигаются. В целях профилактики рекомендуется вносить перед каждой вегетацией I в кол-ве 30 *г* на 1 растение не старше 4 лет.

И. Мильштейн

29962. **Борьба с курчавостью листьев персика с помощью омадина и с бурой гнилью плодов персика с помощью омадина и некоторых антибиотиков.** Миллер (Control of peach leaf curl with Omadine and of brown rot with Omadine and certain antibiotics. Miller Paul), Agric. Chemicals, 1957, 12, № 7, 53—55 (англ.)

Против грибного заболевания листьем персика, вызываемого *Taphrina deformans*, испытаны омадин (ОМ-1565) (50%-ный смачивающийся порошок Fe-соли N-окиси 2-пиридинтиона) (I), фермат (II), элгетол, Dn2,UCO, тионеб, тилат, ванцид А. I оказался эффективным при опрыскивании садов весной и осенью. Против бурой гнили персика, вызываемой *Monilinid fructicola*, испытаны молотая S, каптан 50 W, II, омадин (ОМ-1563) (50%-ный смачивающийся порошок Zn-соли N-окиси 2-пиридинтиона). После сбора урожая на плодах дополнительно испытаны омадин (ОМ-1564) (50%-ный смачивающийся порошок Mn-соли N-окиси 2-пиридинтиона) и антибиотики — микостатин, фунгихромин, олигомицин, эулицин. Эффективными были все изученные антибиотики в конц-ии 100—200 *мг/л*.

Е. Андреева

29963. **Последовательность опрыскиваний против вредителей яблони.** Мейбург, Хейнс, Криглер (Intensive spray programme against apple-pests. Myburgh A. C., Heyns A. J., Kriegler P. J.), Farm. S. Africa, 1957, 33, № 5, 26—28 (англ.)

Плодожорка и клещи, несмотря на проведение мер борьбы с ними, вызывают серьезные повреждения яблок. Предложена новая, наиболее интенсивная из применявшихся ранее программ борьбы с вредителями яблони. Программа состоит из 13 опрыскиваний за сезон и включает обработки препаратами зимних масел, ИСА, хлорокиси Cu, других препаратов Cu, каптана, глиодина, цинеба, цирама, тирама, смачивающейся S + цинеб, каратана, овотрана, ДДТ, паратиона, малатиона, метасистокса, келтана и димита.

Ю. Фадеев

29964. **Борьба с антракнозом табака.** Кол (Some control measures for anthracnose disease of tobacco. Cole J. S.), Ann. Appl. Biol., 1957, 45, № 3, 542—549 (англ.)

В лабор., тепличных и парниковых опытах изучена активность в борьбе *Colletotrichum tabacum* Böning на табаке в Южной Родезии дихлона, тирама (I), каптана (II), цинеба (III), пентахлорнитробензола, хлорокиси Cu (IV), оксисульфата Cu (V), бордосской жидкости (VI) и манеба (VII). В парниковых опытах лучшие результаты получены с I—III, VII. Ущерб от листопада при применении инсектицидов в теплую и сухую погоду в начале сезона был меньше, чем в конце сезона. Смесь III с IV, V или VI действовали лучше, чем каждый препарат в отдельности.

М. Галашина

29965. **Повреждение растений вилтом.** Мейер (Are wilts attacking your plants? Meyer Frances W.), Horticulture, 1957, 35, № 3, 139, 150—151 (англ.)

Для обеззараживания почвы от грибов *Rhizoctonia solanii*, *Sclerotium rolfsii* и *S. delphinii* применяют 20%-ный дуст тераклора и вапам в дозе 4,88 *кг/га*. Опрыскивание растений синоксом (оксихинолинсульфат) предотвращает заражение их *R. solanii*.

А. Седых

29966. **Дальнейшее изучение фитотоксичности современных органических инсектицидов.** Мукхерджи, Вадхи (Further studies on the phytotoxicity of modern organic insecticides. Mookherjee P. B., Wadhi S. R.), Indian J. Entomol., 1957, 18, № 4, 332—335 (англ.)

Нефитотоксичными для большинства культурных растений, в том числе из семейства тыквенных (которые вообще чувствительны к ядохимикатам) оказались эмульсии: токсафена (0,25; 0,5 и 1%), ДДТ (0,25; 0,5; 1,0 и 2%), дильдрина (0,125; 0,25 и 0,5%), линдана (0,25; 0,5; 0,75 и 1%) и альдрина (0,25 и 0,5%).

Л. Стонов

29967. **Действие α,α-дихлорпропионовой кислоты на почвенные микроорганизмы.** Уэршам, Гидденс (Some effects of 2,2-dichloroprоpionic acid on soil microorganisms. Worsham A. D., Giddens Joel), Weeds, 1957, 5, N 4, 316—320 (англ.)

Соевые бобы высевали через 1 день, 1 и 3 недели после обработки почвы далапоном (I) в дозах 19,04; 38,08 и 76,16 *кг/га*. I не снижал общего кол-ва микроорганизмов в почве, а в ряде слvчаев стимулировал их рост (число актиномицет резко возросло на 1 неделю). Кол-во грибков также увеличивалось через 1 день после обработки при внесении I в дозах 19,04 и 76,16 *кг/га*. Кол-во нитратов в почве уменьшалось через 1 неделю (дозы I 76,16 *кг/га*), но увеличивалось через 3 недели после обработки (действие на нитрифицирующие бактерии было временным). I не влиял на клубнеобразование.

Л. Стонов

29968. **Передвижение N-1-нафтилфталаминовой кислоты (аланап-1) в почве.** Смит, Фелдман, Сто-

ун (Mobility of N-1-naphthylphthalamic acid (Alanap-1) in soil. Smith Allen E., Feldman Albert W., Stone Gracie M.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 10, 745—748 (англ.)

Вымываемое из почвы кол-во N-1-нафтилфталаминовой к-ты (I) прямо пропорционально внесенному кол-ву в пределах доз 1,12—8,96 *кг/га*. Для уменьшения вымывания I рекомендуется применять I в смеси с нерастворимыми в воде органич. к-тами. В частности, предложен препарат, содержащий (в %): 50 I, 20 стеариновой к-ты, 25 талька и 5 поверхностноактивных в-в. Л. Стонов

29969. **Химическая борьба с сорняками цитрусовых культур. Дей** (Status of chemical weed control in citrus culture. Day Boysie E.), Calif. Citrograph, 1957, 42, № 12, 415, 428, 430 (англ.)

Для поражения однолетних сорняков применяют нефтяные масла и дизельное топливо. 2,24 *кг/га* монурона уничтожают проростки сорняков и стерилизуют почву на 2—8 месяцев. Широколиственные многолетники (повой заборный и паслен) подавляются 0,075—0,1%-ными р-рами 2,4-Д (в пересчете на к-ту). Далапон в дозе 11,2—22,4 *кг/га* хорошо поражает свинорой. Однолетние сорняки, а также сумах хорошо уничтожает аминотриазол (I) (4,48—6,72 *кг/га*). Вред цитрусовым приносят дозы I > 35,84 *кг/га*. Молодые деревья цитрусовых устойчивы к небурону; в дозах 4,48—6,72 *кг/га*, внесенный во время прорастания сорняков, он освобождает поле от сорных растений на 3—6 месяцев. Новый гербицид — симазин не повреждает саженцы и взрослые деревья цитрусовых. Л. Стонов

29970. **Действие 2М-4Х и 2,4-Д на мукомольные качества и фуражные свойства ярового овса. Кент, Хатчинсон** (The effect of MCPA and 2:4-D herbicides on the quality of spring oats for milling and provender feeding. Kent N. L., Hutchinson J. B.), Ann. Appl. Biol., 1957, 45, № 3, 481—488 (англ.)

Применение 2М-4Х (0,84—2,24 *кг/га*) на овсе в фазе 1—2 листьев незначительно ухудшает качество зерна, в то время как 2,4-Д (0,56—1,68 *кг/га*) уменьшает урожай и увеличивает кол-во щуплых зерен. Опрыскивание 2,4-Д в фазе 4—5 листьев увеличивает содержание N в листьях и снижает содержание в них масла. Л. Стонов

29971. **Токсичность гербицидов для рыб. Бандт** (Über die Giftwirkung von Herbiziden auf Fische. Bandt Hans-Joachim), Z. Fischerei, 1957, 6, № 1—7, 121—125 (нем.)

Хлораты Na и K в дозах 2,5—13 *г/л* ядовиты для окуня, плотвы, судака. Для этих пород рыб оказались токсичными также CCl_3COONa (10—12 *г/л*), 2,4-Д (0,075 *г/л*), 2М-4Х (0,2 *г/л*), 2,4,5-Т (0,05—0,06 *г/л*), смеси 2,4-Д + CCl_3COONa; 2,4,5-Т + 2,4-Д. Л. Стонов

29972. **Сравнение нафтилуксусной кислоты и нафтилацетамида при их применении для прореживания плодов у яблонь. Гофман, Эджертон, Фишер** (Comparisons of naphthaleneacetic acid and naphthaleneacetamide for thinning apples. Hoffman M. B., Edgerton L. J., Fisher E. G.), Proc. Amer. Soc. Hortic. Sci., 1955, 65, 63—70 (англ.)

Применяемые для прореживания плодов у яблонь нафтилуксусная к-та (I) и ее амид (II) сходны по характеру своего действия; однако лучшие результаты дал II, примененный в конц-ии 25—75 *мг/л* для опрыскивания в период от полного цветения до опадения лепестков. I действует более резко и даже в конц-ии 15 *мг/л* иногда вызывала чрезмерное прореживание или даже обеспложивание яблонь; при применении на ранних стадиях развития плодов I может вызывать повреждение листьев, а на более поздних стадиях — повреждение плодов. I не рекомендована для прореживания летних сортов яблонь. Г. Швиндлерман

29973. **Влияние опрыскивания 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислотой на яблони сорта *Delicious*. Хаттон** (Responses of the Delicious apple to sprays of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid. Hatton T. T.), Proc. Amer. Soc., Hortic. Sci., 1955, 65, 59—62 (англ.)

Трехкратное (с промежутками в 10 дней) опрыскивание (О) яблонь 0,0025—0,0075%-ными р-рами изопропилового эфира 2,4,5-Т (I) ускоряет созревание яблок (Я); оптимальные результаты получены при конц-ии I 0,0050%, когда опрыскивание проводилось через 130 дней после полного цветения. При этом Я достигали спелости приблизительно на 10 дней раньше, чем обычно, и по окраске, размерам и устойчивости при хранении были такими же, как позже созревшие Я, не подвергавшиеся О. Более раннее О еще сильнее ускоряет созревание, но Я не успевают достигнуть нужных размеров. Конц-ии I 0,0025—0,0075% применяли в течение 3 лет без вреда для деревьев; однако в жаркую погоду конц-ия I 0,0075% может повредить листья. Г. Швиндлерман

29974. **Влияние 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты на предуборочное опадение, величину и спелость абрикосов. Крейн** (Preharvest drop, size and maturity of apricots as affected by 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid. Grane Julian C.), Proc. Amer. Soc. Hortic. Sci., 1955, 65, 75—84 (англ.)

Опрыскивание абрикосов (А) триэтиламиновой солью 2,4,5-Т (I), производившееся в период начала затвердения косточек плодов, значительно уменьшило предуборочное опадение А. Как следствие при этом увеличивался средний диаметр (СД) и средний вес (СВ) собранных А. Так, у А сорта «Тилтон» (обработаны I в конц-ии 25 и 50 *мг/л*) опадение составило 6,6—6,4% вместо обычных 52,9%; СД плодов увеличился на 10,1%, СВ — на 21,2%. У А «Стюарт» (обработаны 25—100 *мг/л* I) опадало 1,2—0,6% вместо обычных 9%, СД плодов увеличился на 9,3%, СВ — на 33,8%. На обработанных деревьях А созревали на 3—6 дней раньше. Г. Швиндлерман

29975. **Влияние различных факторов на эффективность опрыскивания растений 2,4,5-Т. Беренс** (Influence of various components on the effectiveness of 2,4,5-T sprays. Behrens Richard), Weeds, 1957, 5, № 3, 183—196 (англ.)

При изучении эффективности опрыскивания растений р-рами в дизельном топливе, а также водн. р-рами и эмульсиями солей и эфиров 2,4,5-Т показано, что, если норма расхода (НР) гербицида, а также объем р-ра (ОР), примененный для опрыскивания единицы площади (и, следовательно, конц-ия гербицида), постоянны, то при уменьшении величины капли (ВК) и сответственном увеличении числа капель (ЧК) на единицу поверхности гербицидное действие значительно усиливается. Оно усиливается также, если при постоянных НР и ВК увеличить ЧК за счет увеличения ОР (и соответственного уменьшения конц-ии); после того, как ЧК достигнет 11,3 капли на 1 $см^2$, дальнейшее усиление гербицидного действия идет более постепенно, или вообще прекращается, что наблюдалось в случае р-ров гербицида в фитотоксич. дизельном топливе. При постоянных ЧК и НР увеличение ВК от 200 до 800 μ не влияло на эффективность опрыскивания. Из всех рассмотренных факторов наиболее существенным является ЧК; для успешного опрыскивания оно должно быть ≥ 11,3 капли на 1 $см^2$, т. е. расстояние между каплями должно быть ≤ 3100 μ. Г. Швиндлерман

29976 П. **Способ получения чистого γ-гексахлорциклогексана. Хагге, Повенц, Кведфлиг,**

Хемпель, Хёйш (Verfahren zur Herstellung von reinem γ-Hexachlorcyclohexan. Hagge Walter, Povenz Friedrich, Quaedvlieg Mathieu, Hempel Herbert, Heusch Rudolf) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 962790, 25.04.57

Для получения чистого γ-ГХЦГ (I) из технич. ГХЦГ (II) к метанольному экстракту, содержащему в основном I и немного α- и β-изомеров, добавляют хлорированный углеводород в кол-ве, достаточном для растворения I, CH_3OH отмывают двойным кол-вом воды, а выпавшие при этом α- и β-изомеры отфильтровывают. Фильтрат упаривают и отделяют кристаллы I. Примеры: 1) 1000 ч. II смешивают с 300 ч. 85%-ного CH_3OH при 20°. Смесь фильтруют, получают 760 ч. смеси изомеров, содержащей 11—12% I, к которой добавляют 1000 ч. CH_3OH, кипятят 3 часа и перемешивают 3 часа при 20° или без кипячения перемешивают 24 часа при 20°, после чего смесь фильтруют и промывают осадок 200 ч. CH_3OH, к фильтрату добавляют 1350 ч. CCl_4 и 2400 ч. воды, выпавший осадок отфильтровывают, нижний слой отделяют, отгоняют ~ 75% р-рителя и выделяют 29 ч. I, 69 и 23 ч. ГХЦГ, содержащего 57 и 36% I соответственно; 2) 600 ч. II смешивают со 150 ч. 85%-ного CH_3OH, смесь фильтруют, получают 500 ч. смеси изомеров, содержащей 13% I, которую кипятят с 815 ч. CH_3OH, перемешивают 3 часа, при т-ре ~ 20°, фильтруют, осадок промывают 100 ч. CH_3OH, добавляют 1000 ч. CCl_4 и 1830 ч. воды, фильтруют, нижний слой фильтрата отделяют, отгоняют CCl_4 и получают 18 ч. I, 30 ч. ГХЦГ, содержащего 58% I, и 29 ч., содержащего 47% I; 3) к 180 ч. ГХЦГ, содержащего 70% I, добавляют 1750 ч. CH_3OH, смесь перемешивают 24 часа при 20° и после аналогичной обработки получают 70 ч. I, 47 ч. 82%-ного I и 47 ч. 51%-ного II. И. Мильштейн

29977 П. Способ **получения препарата γ-ГХЦГ, содержащего не менее 90% γ-изомера. Хагге, Хемпель, Хёйш, Гомолка, Повенц, Кведфлиг** (Verfahren zur Herstellung von γ-Hexachlorcyclohexan mit einem γ-Isomerengehalt von mindestens 90%. Hagge Walter, Hempel Herbert, Heusch Rudolf, Homolka Karl, Povenz Friedrich, Quaedvleg Mathieu) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 960096, 14.03.57

Препарат γ-ГХЦГ (I), содержащий ⩾ 90% γ-изомера, получают экстракцией сырого продукта CH_3OH при т-ре ⩽ 30°, нерастворившиеся α- и β-изомеры отфильтровывают, фильтрат упаривают до выделения в осадок I, содержащего также α- и β-изомеры. Суспензию нагревают до т-ры > 65° (преимущественно 70—150°) под давлением до растворения α- и β-изомеров. Из р-ра при охлаждении выпадают кристаллы I, которые перекристаллизовывают аналогичным образом 2-й раз. Напр., 2100 *кг* технич. ГХЦГ, содержащего 13% γ-изомера, экстрагируют 3450 *кг* CH_3OH при т-ре ~ 20°, бо́льшую часть нерастворившихся α- и β-изомеров отфильтровывают, фильтрат упаривают до выделения кристаллов, суспензию нагревают в течение 2 час. при 85°, давл. 2 *ати* и при сильном перемешивании, после чего ее охлаждают, отфильтровывают через 6—10 час. и выделяют 180 *кг* I (содержание γ-изомера 90%). 514 *кг* 90%-ного I нагревают 2 часа с 760 *кг* CH_3OH при 90° и давл. 2 *ати* и получают 365 *кг* I (содержание γ-изомера 100%). И. Мильштейн

29978 П. Способ **обогащения смеси изомеров ГХЦГ γ-изомером. Грассов** (Verfahren zur Anreicherung des γ-Isomeren in einem Hexachlorcyclohexanisomerengemisch. Grassow Fritz). Пат. ГДР 10982, 10.12.55

ГХЦГ, содержащий 40—42% γ-изомера, получают экстракцией технич. ГХЦГ технич. трихлорбензолом (I) (т. кип. 210°), полученным щел. дегидрохлорированием ГХЦГ. α-, β- и δ-Изомеры, плохо растворимые в I, отфильтровывают. I отгоняют и в остатке получают обогащенный γ-изомером ГХЦГ. I после отгонки снова применяют для экстракции ГХЦГ. 400 *г* технич. ГХЦГ с содержанием 12% γ-изомера нагревают 2 часа при 60° с 360 *г* I, смесь охлаждают и фильтруют. В осадке содержится ~ 1% γ-изомера, а после отгонки I из фильтрата получают 110 *г* ГХЦГ, содержащего 40% γ-изомера. И. Мильштейн

29979 П. Способ очистки 1,1,1-трихлор-2,2-*бис*-(4-хлорфенил)-этана (Procédé de purification du 1.1.1-trichloro-2,2-*bis*-(4-chlorophényl)-éthane) [J. R. Geigy Soc. An., Timbrol Ltd]. Франц. пат. 1115488, 25.04.56

Технический ДДТ (I) в виде чешуек, гранул или порошка центрифугируют при центробежной силе, превышающей в ⩾ 10 раз гравитационную, при одновременном нагревании горячей водой, водяным паром, горячим рассолом или газом до т-ры, лежащей ниже т-ры плавления *n,n'*-изомера ДДТ (II), при которой примеси и *o,n'*-изомер ДДТ плавятся и удаляются в жидком виде. Пример. В центрифуге с дырчатым барабаном в течение 1 часа фугуют 2100 ч. I в чешуйках, содержащего 66% II, при центробежной силе, в 990 раз большей гравитационной; при этом в середину барабана вводят кипящую воду, пока т-ра фильтрата не достигнет 84°; фильтрат состоит из 1690 ч. масла и 4200 ч. воды. Застывшее масло фильтрата после сушки имеет т. пл. 76°, что соответствует содержанию II 59%. Остаток в барабане (410 ч.) имеет т. пл. 100,5—104,5°, что соответствует содержанию II 92%. К. Герцфельд

29980 П. Способ получения 2,2-*бис*-(*n*-метоксифенил)-1,1,1-трихлорэтана (Procédé de fabrication du 2,2-*bis*-(*p*-méthoxyphényl)-1,1,1-trichlorethane et produit conforme à celui obtenu) [Soc. Industrielle de Chimie Organique]. Франц. пат. 1121559, 21.08.56

При получении 2,2-*бис*-(*n*-метоксифенил)-1,1,1-трихлорэтана (I) анизол, хлораль и 100%-ную H_2SO_4 смешивают при 25°, после окончания р-ции из полученной массы извлекают CCl_4 технич. I, осаждают экстракт водой и отгоняют CCl_4 или промывают и нейтрализуют экстракт и отгоняют CCl_4 в вакууме и очищают I кристаллизацией из спирта. Пример. Смесь состава (в *г*): анизола 220, безводн. хлораля 150, H_2SO_4 100%-ной 200, перемешивают ~ 1 часа при 25°, когда масса загустеет, добавляют 150 *г* CCl_4 и к концу р-ции, когда т-ра снижается, добавляют еще 100 *г* CCl_4, затем отделяют верхний слой и осаждают 400 *мг* воды, осадок нейтрализуют 100 *мл* 2%-ного р-ра Na_2CO_3 и фильтруют. Выход I 208 *г*, т. пл. 82°. Фильтрат отделяют от воды и в вакууме отгоняют CCl_4, к остатку добавляют 100 *мл* спирта, фильтруют и получают еще 64 *г* I, с т. пл. 82°. Общий выход I 85%.

К. Герцфельд

29981 П. Способ получения эфиров тиофосфорных кислот. Лоренц, Мюльман, Шрадер (Verfahren zur Herstellung von Thiophosphorsäureestern. Lorenz Walter, Mühlmann Rudolf, Schrader Gerhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 964045, 16.05.57

Эфиры тиофосфорных к-т образуются при взаимодействии β-галоидэтилалкилсульфоксидов, получаемых окислением H_2O_2 соответствующих сульфидов, с солями O,O-диалкилтиол- или O,O-диалкилдитиофосфорных к-т. К 0,2 *г-моля* NH_4-соли O,O-диметилдитиофосфорной к-ты в 75 *мл* метилэтилкетона прибавляют 0,215 *г-моля* β-этоксисульфоксиэтилбромида, смесь оставляют на ночь, отфильтровывают NH_4Br, отгоняют р-ритель, остаток экстрагируют C_6H_6 и получают с 61%-ным выходом O,O-диметил-S-(этилсульфоксилэтил)-дитиофосфат. Аналогично получают O,O-диэтил- (т. кип. 108°/0,01 *мм*), O,O-ди-*н*-пропил-S-(этилсульфоксиэтил)-

тиолфосфат; O,O-диэтил- (т. кип. 108°/0,01 *мм*), O,O,-ди-*н*-пропил-; O,O-диизопропил-S-(этилсульфоксиэтил)-дитиофосфаты. И. Мильштейн

29982 П. Способ получения O,O-диметил-O-(3-нитро-4-хлорфенил)-тиофосфата. Шрадер, Мерш (Verfahren zur Herstellung des O,O-Dimethyl-O-(3-nitro-4-chlorphenyl)-thiophosphorsäureesters. Schrader Gerhard, Mersch Rudolf) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 961352, 4.04.57

В смесь 140 *г* 4-хлор-3-нитрофенола, 1,2 *л* толуола, 150 *г* K_2CO_3 и 4 *г* Cu при 85° вносят 177 *г* $(CH_3O)_2$-PSCl, перемешивают 2 часа при 90° и получают 280 *г* неочищ. O,O-диметил-O-(3-нитро-4-хлорфенил)-тиофосфата (I), т. кип. 122°/0,01 *мм*. По силе инсектицидного действия I не уступает O,O-диметил-O-(4-нитро-3-хлорфенил)-тиофосфату и в 5—10 раз менее ядовит для теплокровных (токсичность для крыс per os 500 *мг/кг*), а также более устойчив к гидролизу. А. Грапов

29983 П. Производные тиофосфорной кислоты. Лоренц (Derivatives of thiophosphoric acid. Lorenz Walter) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. США 2758115, 7.08.56

Соединения общей ф-лы I, где X—O или S, R — низшие алкилы, получают взаимодействием солей диалкилтио- или диалкилдитиофосфорных к-т с N-галоидметилбензазимидом. Р-ция проходит при комнатной или слегка повышенной т-ре, в качестве р-рителей применяют спирты, кетоны, C_6H_6 или толуол. 250 *г*

(CO, N—CH_2—S—$P(OR)_2$, N, N, X)

I

бензазимида смешивают с 1,6 *л* 30%-ного формалина и 300 *мл* воды, смесь перемешивают при слабом нагревании 15 мин. фильтруют и получают N-оксиметилбензазимид (II), выход 92—100%, т. пл. 134—135°. 4 *г-моля* II суспендируют в 1,5—2 *л* $CHCl_3$, быстро прибавляют 1,8 *г-моля* $SOCl_2$ и после этого еще 3,8 *г-моля* $SOCl_2$, смесь перемешивают 1 час при 60—65°, фильтруют, р-ритель отгоняют, остаток растворяют в 1 *л* ацетона, р-р выливают в 4 *л* воды при энергичном перемешивании и выделяют N-хлорметилбензазимид (III), выход 75—89%, т. пл. 125° (из *изо*-C_3H_7OH). 53 *г* II суспендируют в 250 *мл* CH_3CN, прибавляют при 20—30° 33,6 *г* PBr_3, смесь перемешивают 1 час при ~ 20°, выливают в воду и получают 20 *г* N-бромметилбензазимида (IV), т. пл. 126° (из CH_3OH). 38 *г* O,O-диметилдитиофосфорной к-ты растворяют в 100 *мл* ацетона и 5 *мл* воды, добавляют 28 *г* $NaHCO_3$, прибавляют при 25—30° 40 *г* III, перемешивают смесь 1 час при 50—60°, отфильтровывают NaCl, фильтрат экстрагируют C_6H_6 и из экстракта выделяют 12 *г* O,O-диметил-S-(бензазиминометил)-дитиофосфата, т. пл. 72° (из CH_3OH). Аналогично получены I (указаны X, R, т. пл. в °C): S, C_2H_5, 49—50 (из CH_3OH); S, *н*-C_3H_7, 53 (из CH_3OH); S, *изо*-C_3H_7, 56. К р-ру 20 *г* III в 200 *мл* метилэтилкетона (V) прибавляют NH_4-соль диэтилтиофосфорной к-ты в 100 *мл* V, смесь нагревают 2 часа при 70—80°, отфильтровывают NH_4Cl, фильтрат экстрагируют C_6H_6 и из экстракта выделяют 21 *г* O,O-диэтил-S-(бензазиминометил)-тиолфосфата. Аналогично получены I (показатели те же): O, *н*-C_3H_7, —; O, *изо*-C_3H_7, 55°. 16 *г* диэтилдитиофосфорной к-ты суспендируют в 100 *мл* ацетона, нейтрализуют 12 *г* $NaHCO_3$, прибавляют при 25—30° 19 *г* IV, смесь перемешивают несколько часов при 20°, отфильтровывают NaBr и получают 28 *г* O,O-диэтил-S-(бензазиминометил)-дитиофосфата (VI), т. пл. 52° (из CH_3OH). I высокотоксичны для грызунов и сосущих насекомых, в особенности для паутинного клеща. Так, напр., VI полностью уничтожает *Tetranychus bimaculatus* в конц-ии 0,001%.

И. Мильштейн

29984 П. Средство для борьбы с вредителями. Профт, Тилекке (Schädlingsbekämpfungsmittel. Profft Elmar, Tielecke Hans). Пат. ГДР 13446, 27.06.57

Получаемые конденсацией винилпиридина с алифатич., ароматич. и гетероциклич. аминами пиридилэтиламины (II) по своему инсектицидному действию превосходят ДДТ. Наиболее сильным инсектицидом из группы II является β-(2-пиридил)-этилдибутиламин (I), который при конц-ии 2% в течение 30 мин. убивал 100% комнатных мух и в течение 16 час. 98% амбарных долгоносиков, 75% постельных клопов, 70% мучных хрущаков, 67% тараканов, 56% рисовых хрущаков, 28% личинок рисового хрущака в муке. Почти такие же результаты дал β-(2-пиридил)-этилпипеколин; слабее действовал β-(2-пиридил)-этилпирролидин. II обладают также фунгицидными свойствами: I в конц-ии 0,05% подавляет развитие *Aspergillus niger*.

Г. Швиндлерман

29985 П. Инсектицидный препарат. Якоби, Луст, Схор, Цима (Insektenbekämpfungsmittel. Jacobi Ernst, Lust Siegmund, Schoor Albert van, Zima Otto) [Emanuel Merck, offene Handelsgesellschaft]. Пат. ФРГ 956638, 24.01.57

N,N-диметилфенилкарбамат (I) активен по отношению к комнатным мухам *Musca domestica*, устойчивым к хлорированным инсектицидам. I или смесь I с ГХЦГ или γ-ГХЦГ (II) применяют в виде эмульсий, дустов, туманов или дымов; в качестве наполнителей — инертные или активные твердые или жидкие пыле- и газообразующие в-ва. К препаратам можно добавлять р-рители, эмульгаторы, прилипатели, сжиженные газы. В опытах в чашках Петри определялась смертность *M. domestica* 2-го поколения, устойчивого к ГХЦГ (приведены дозы I и ГХЦГ в *мг* на 65 *см*² фильтровальной бумаги, смертность мух в % при экспозиции в течение 3 час.): 1, —, 90; —, 1, 80; 0,1, 1, 100; 0,1, —, 0; —, 0,1, 30; 0,01, 0,1, 60. В опытах с испарением в комнате при т-ре 23 ± 1° смертность 3-го поколения мух, устойчивых к ГХЦГ, составляла (приведены расход II и I в *кг/м*³, смертность мух через 24 часа после контакта в течение 1 часа): 12, —, 8; 12, 1,2, 20; 12, 12, 56. И. Мильштейн

29986 П. Пестицидные препараты, содержащие эфиры третичного трихлорбутилового спирта. Фрикке, Пимпер, Рейхардт (Ester des tertiären Trichlorbutylalkohols enthaltende Schädlingsbekämpfungsmittel. Fricke Gerhard, Pimper Rudi, Reichardt Helmut). Пат. ГДР 13287, 31.05.57

В качестве инсектицидов, фунгицидов или бактерицидов применяют соединения общей ф-лы $(CH_3)_2CCl_3$-COC(O)CH(SCN)R (I), где R = CH_3, C_2H_5 (Ia), *изо*-C_3H_7 и C_4H_9 (Iб). I применяют в виде р-ров в ацетоне или тетрагидрофуране (II) (напр., 5 ч. Ia в 95 ч. ацетона), эмульгируемых р-ров (напр., 60 ч. Ia + 20 ч. II + 20 ч. растворимого в воде или масле эмульгатора) или смачивающихся порошков (напр., 10 ч. Iб + 1 ч. сульфированного жирного спирта +89 ч. каолина). А. Грапов

29987 П. Средство для отпугивания кровососущих насекомых. Кебиш (Abschreckmittel gegen blutsaugende Insekten. Käbisch Gerhard) [Deutsche Gold- und Silber — Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 964537; 964538, 23.05.57

В продолжение пат. ФРГ 959751 (РЖХим, 1958, 22554) для отпугивания кровососущих насекомых рекомендуются фенилгликоль (I), высшие фенилалкандиолы (II), а также I и II, замещ. в ядре или в боковой цепи. Напр., моноацетат 2-фенилпропандиола-1,2 предохраняет от *Aedes aegypti* в течение 9 час. (пат. 964537); смесь 25% I + 75% моноацетата I предохраняет от *A. aegypti* в течение > 24 час. пат. 964538).

взятые для сравнения моноацетат I и диметилфталат предохраняют в течение 8 и 4 час. соответственно. I и II особенно удобны при применении для пропитки одежды. А. Грапов

29988 П. **Метод борьбы с грибами на растениях и семенах с помощью бензоилфенилгидразинов.** Смит, О'Брайен, Борнман (Method of controlling fungi on plants and seeds with benzoyl phenyl hydrazines. Smith Allen E., O'Brien George E., Bornmann Adelaide) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2758053, 7.08.56

В качестве с.-х. фунгицидов применяют 1-бензоил-2-фенилгидразин (I, фенилгидразин — ФГ), 1-(2'-хлорбензоил)-2-ФГ (II) и 1-(2',4'-дихлорбензоил)-2-ФГ (III), получаемые взаимодействием равномолекулярных кол-в ФГ и галоидангидрида, ангидрида или эфира бензойной (хлор- или дихлорбензойной) к-ты. Напр., 21,6 *г* ФГ и 16,6 *г* пиридина растворяют в 100 *мл* C_6H_6 и за 7 мин. при перемешивании прибавляют 35 *г* *о*-хлорбензоилхлорида; после 15 мин. перемешивания добавляют 100 *мл* воды для растворения пиридин-хлоргидрата и, отделив осадок, промывают его р-ром $NaHCO_3$, водой и сушат на воздухе. Выход II 77,5%, т. пл. 147—150°. I — III применяют в виде дустов и водн. суспензий, последние готовят с помощью поверхностно-активных в-в различных типов. В частности, размалывают в-во с 7,5% алкилфенилового эфира полиэтиленгликоля и смесь диспергируют в дистил. воде, получая 0,2%-ную водн. суспензию. На томатах, предварительно обработанных фунгицидом и затем опрыснутых водн. суспензией спор *Alternaria solani*, I задерживал прорастание спор на 85%, II — на 99%. При высевании в зараженную почву семян кукурузы, предварительно обработанных тонкоизмельченным I или II (2 *г* на 1 *кг* семян), процент всхожести составлял соответственно 96 и 92%, в то время как всхожесть необработанных семян составляла 60%. Г. Швиндлерман

29989 П. **Метод получения галоидированного 8-ацетоксихинолина** (Verfahren zur Herstellung eines halogenierten 8-Acetoxy-chinolins) [«SOLCO» Ges. für chemische Laboratorien A.-G.]. Швейц. пат. 309721, 14.01.56

Ацетилирование 5-хлор-8-оксихинолина (I) проводят CH_3COCl (II) или $(CH_3CO)_2O$ (III) в р-рителе или без него, иногда в присутствии катализатора (H_2SO_4); а) смесь 1 *г* I, 5 *г* III и 1 капли H_2SO_4 кипятят с обратным холодильником, выливают на лед и получают 5-хлор-8-ацетоксинолин (IV), т. пл. 83° (из бен.); б) р-р 2 *г* I в 25 *мл* CCl_4 кипятят 2 часа с 2 *г* II, после фильтрации и удаления р-рителя получают IV. IV обладает повышенной гермицидной активностью и эффективен в борьбе с патогенными грибами. А. Грапов

29990 П. **Фунгицидные составы, содержащие 8-оксихинолят меди, растворенный в присутствии алкилфосфорнокислых солей тяжелых металлов.** Голдстейн, Поллок, Цернер (Fungicidal compositions comprising copper-8-quinolinolate solubilized with heavy metal salts of alkyl phosphoric acid esters. Goldstein Herman B., Pollock Mark W., Zerner Ernst) [Sun Chemical Corp.]. Пат. США 2756175, 24.07.56

Фунгицидные составы для пропитки текстильных материалов готовят нагреванием 8-оксихинолята Cu (I) с р-рами Ni-, Cu-, Zn-, Pb-, Fe-, Co-, Mn-, Al-солей алкилфосфорных к-т в углеводородных р-рителях; при этом I полностью переходит в р-р. Наибольшей способностью переводить I в р-р обладают Ni-соли. Уксуснокислую соль металла (II) и алкил- или диалкилфосфорную к-ту в стехиометрич. кол-вах (или при небольшом избытке соли) растворяют в ксилоле и нагревают, отгоняя образующиеся воду и CH_3COOH в виде азеотропной смеси, до получения прозрачного р-ра; затем р-р охлаждают, добавляют I и кипятят смесь до его растворения. Так, из 60 вес. ч. моно-диоктилофосфорной к-ты (технич. продукт, содержащий 42% октилфосфорной 53% диоктилфосфорной к-ты, 5% триоктилфосфата и H_3PO_4), 40 вес. ч. $Ni(CH_3COO)_2$, 110 вес. ч. ксилола и 22 вес. ч. I получен 9,5-ный р-р I; при употреблении его разбавляют до получения 1—4%-ного р-ра. Аналогично из соответствующих кислых эфиров фосфорной к-ты и II получены амилоктилфосфат Zn, изоамилфосфат Cu, этиллаурилфосфат Al, монодиоктилфосфат Al, амилоктилфосфат Ni, диоктилпирофосфат Ni. Полученные р-ры I хорошо впитываются и удерживаются текстильными тканями; добавление каких-либо связующих в-в в пропиточный р-р излишне. Ткань при обработке должна впитать ~0,75—1,5% I по весу. Г. Швиндлерман

29991 П. **Фунгицидное средство.** Кюле, Веглер, Греве (Fungicide Mittel. Kühle Engelbert, Wegler Richard, Grewe Ferdinand) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 958611, 21.02.57

Установлено наличие сильных фунгицидных свойств у оксимидов дикарбоновых к-т и их производных общей ф-лы CORCONOCOR', где R — связанный в положениях 1,2 с карбонилами 1,2,3,6-тетрагидрофенилен (I), 4-хлор-1,2,3,6-тетрагидрофенилен (II), 3,6-эндометилен-1,2,3,6-тетрагидрофенилен (III), циклогексилен (IV), фенилен (V); R'—CH_3 (а), C_2H_5 (б), OCH_3 (в), OC_2H_5 (г), *п*-$C_6H_4NO_2$ (д), *п*-C_6H_4Cl (е), *о*-C_6H_4Cl (ж), 2,4-$Cl_2C_6H_3$ (з), C_6H_5 (и). В-ва указанного типа при испытании в конц-ии 0,0005% дали следующий эффект (указаны заместители, процент задержки прорастания спор *Phytophthora*, то же для *Fusgicladium dendr.*): **Iа**, 60, 60; **Iд**, 76,9, 29,6; **Iж**, 57,5, 14,0; **IIд**, 84,5, 26,8; **IIе**, 91,3, 22,1; **Iз**, 54,6, 18,1; **IIIб**, 52,5, 10,3; **IIIи**, 96,9, 14,0; **IIIв**, 92,3, 10,1; **IIIд**, 62,5, —; **IIIг**, 99,8, 76,1; **IVз**, 21,8, 78,6; **IVв**, 99,7, 62,8; **Vг**, 83,5, 3,6. Г. Швиндлерман

29992 П. **Способ получения галоидарилоксикетонов и галоидарилтиокетонов.** Конц, Зеринг (Verfahren zur Herstellung von Halogenaryloxyketonen und Halogenarylthioketonen. Konz Wilhelm, Sehring Richard) [C. H. Boehringer Sohn]. Пат. ФРГ 952091, 8.11.56

Соединения общей ф-лы $X_nC_6H_{5-n}YCH(COOR')COR$, где X — галоид; *n* = 1—5; Y — O или S; R и R' — алкилы с 1—5 атомами C, обладающие фунгицидным, гербицидным и акарицидным действиями, получают взаимодействием фенолятов или тиофенолятов щел. металлов с α-хлор-α-карбалкоксикетонами. К р-ру 110 *г* 2,4,5-трихлорфенолята Na в 400 *мг* C_2H_5OH прибавляют 92 *г* α-хлор-α-карбобутоксиацетона. Смесь кипятят 3 часа, отфильтровывают NaCl и получают α-2,4,5-трихлорфенокси-α-карбобутоксиацетон в виде неперегоняющегося масла, выход 95%. Аналогично получены α-2,4,5-трихлорфенокси-α-карбэтоксиацетон, α-*п*-хлорфенилтио-, α-пентахлорфенокси-α-карбэтоксиацетон, т. пл. 90° (из петр. эф.). И. Мильштейн

29993 П. **Способ уничтожения вредителей, в особенности грибов.** Хакман (Verfahren zum Bekämpfen von Schädlingen, insbesondere von Pilzen. Hackmann Johannes Thomas) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 956548, 17.01.57; пат. США 2758050, 7.08.56

Для защиты органич. материалов (кожа, текстиль и др.), растительных и животных организмов от грибковых заболеваний применяют производные гидразина общей ф-лы $C_6H_5NHN{=}C(NH_2)R$ (I), где R — ацильная, аминоацильная или циан-группа. I обладают системным и контактным действиями и могут применяться

в виде р-ров, эмульсий или суспензий в смеси с инсектицидами, фунгицидами, акарицидами и стимуляторами роста. К препаратам добавляют растекатели и прилипатели (алкилсульфаты, алкиларилсульфонаты, сульфосукцинаты, эфиры полиэтиленгликоля и алкилфенолов), масла, эмульгаторы, стабилизаторы эмульсий. Соединениями можно обрабатывать семена, наземные или подземные части растений, землю возле корней, а также непосредственно вводить препараты через отверстия на различных частях растений. I активны в борьбе с *Cladosporium fulvum* на томатах (Т), *Septoria apii graveolentis* на сельдерее, *Phytophthora infestans* на картофеле (К) и Т, *Colletotrichum Lindemuthianum* на бобах, *Exobasidium vexans* на чае, *Erysiphacaea* на различных растениях, *Uredinales* на злаках. Наиболее активны ацетиламидразон (R = $= CH_3CO$), цианамидразон (R = CN) (III), формамидамидразон (R = $CONH_2$). После обработки зараженных К и Т 0,1—0,5%-ным р-ром II степень подавления *Ph. infestans* составляет в течение 2 месяцев 68—82%, тогда как в случае обработки 0,75%-ной хлорокисью Cu наблюдалось 36—70%-ное подавление. Саженцы яблони, обработанные 0,3%-ным р-ром III с добавкой 0,1% алкилсульфата Na в дозе 80 *мл* р-ра на 1 $м^2$, на 4-й день заражают спорами яблоневой мучнистой росы; через 3 недели установлено 80%-ное торможение прорастания спор. И. Мильштейн

29994 П. Фунгицидное и акарицидное средство. Конц, Зеринг (Fungicide und acaricide Mittel. Konz Wilhelm, Sehring Richard) [C. H. Boehringer Sohn]. Пат. ФРГ 961042, 28.03.57

Для борьбы с грибковыми заболеваниями растений и клещами применяют галоидарилдиалкилкарбаматы общей ф-лы $X_nC_6H_{5-n}YCONR'R^2$ (I), где X — галоид; $n = 1$—5; Y — O или S; R^1 и R^2 — алкилы с 1—4 атомами C. I образуются при взаимодействии эквимолекулярных кол-в хлорангидрида N,N-диалкилкарбаминовой к-ты и галоидфенола в течение 3—4 час. при 120—180°, полученные соединения очищают перегонкой в вакууме. I обладают большой длительностью действия и применяются в виде суспензий на каолине или эмульсий. Они испытаны против возбудителей грибковых заболеваний (даны I, конц-ия в процентах, подавление в процентах инфекции растений *Cladosporium cucumerinum*, *Sclerotinia fructigena*, *Oidium*, *Lentinus squamosus*, *Polyporus versicolar*: 2,4-дихлорфенилдиметилкарбамат (II), 0,25, 100, 100, 100, 100, 100; S-(*n*-хлорфенилтио)-диметилкарбамат, 0,25, 100, 90, 90, 90. 100; 2,4,5-трихлорфенилдиметилкарбамат (III), 0,5, 100, 100, —, —, 90; 2,4,5-трихлорфенилдиэтилкарбамат, 0,25, 100, 100, —, —, 100; *n*-хлорфенилдиметилкарбамат, 0,5, —, 100, 100, 90, —; 0,5%-ная суспензия (С) III полностью уничтожает *C. cucumerinum* на огурцах; 0,5%-ная С II защищает виноград от *Oidium*, не повреждая при этом растения. Смесь из 60 *г* пентахлорфенилдиметилкарбамата, 30 *г* каолина и 10 *г* нафталинсульфоната суспендируют из расчета 4 *г* смеси на 1 *л* воды. Полученная таким путем С полностью уничтожает красные клещи. И. Мильштейн

29995 П. Пестициды. Вeглер, Греве, Регель (Schädlingsbekämpfungsmittel. Wegler Richard, Grewe Ferdinand, Regel Erik) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 956547, 17.01.57

Пестициды, обладающие преимущественно фунгицидными свойствами, содержат в качестве действующего начала N-арилоксиарилметиламины (I), арильные остатки в которых могут содержать заместители — алкил, галоид или NO_2-группу. I образуются при нагревании замещ. хлорметилфенолов (II) с ароматич. аминами. II получают хлорметилированием *о*- и *n*-замещенных фенолов (*о*- и *n*-нитрофенол, нитрокрезолы, дихлорфенол, трихлорфенол, мезитол и др.). При испытании I в борьбе с *Phytophthora infestans* и *Peronospora* на растениях получены следующие результаты (даны I, т. пл. в градусах, угнетение спор (в %) при конц-ии I 0,0005%): хлоргидрат N-(2-нитрофенил)-5-нитро-2-оксибензиламина, 168 (из ксилола), 90; хлоргидрат N-(3-нитрофенил)-5-нитро-2-оксибензиламина, 179, 80; хлоргидрат N-(4-нитрофенил)-5-нитро-2-оксибензиламина, 192, 80; хлоргидрат N-(2,4-дихлорфенил)-5-нитро-2-оксибензиламина 148, 90; хлоргидрат N-(4-хлорфенил)-5-нитро-2-оксибензиламина (III), 158 (из CH_3OH), 80; N-α-пиридил-5-хлор-3-нитро-2-оксибензиламин, 228, 26; N-α-пиридил-5-нитро-3-метил-2-оксибензиламин, 200, 33; N-(4-хлорфенил)-3,5-дихлор-2-оксибензиламин 114; 70, N-(5-нитро-2-оксибензил)-анилар-синовая к-та, 245, 45. III и салициланилид при испытаниях на микропластинках в конц-иях 0,0005, 0,0001, 0,00005% подавляют *P. infestans* соответственно на 95,9 и 19,9; 82,9 и 12,1; 18,1 и 4,4%. И. Мильштейн

29996 П. Фунгицидный препарат. Урбшат, Титце (Fungicide Mittel. Urbschat Ewald, Tietze Ernst) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 958612, 21.02.57

Для борьбы с грибковыми заболеваниями растений применяют изотиоцианаты общей ф-лы XArN=C=S (I), где X = NH_2, NHR, RCONH, COOH, $CONH_2$ или COOR; Ar — фенил или нафтил, могущие содержать в качестве заместителей также алкил, арил, галоид, а также NO_2-, HO-, RO-группы; R — алкил. К I можно добавлять фунгициды, инсектициды, наполнители, прилипатели, растекатели и эмульгаторы. Препараты применяют в виде дустов или эмульсий в овощеводстве и садоводстве для протравливания семян и дезинфекции почвы, для консервирования древесины и подобных материалов. 0,05—0,15%-ная суспензия фенилизотиоцианат-*n*-карбоновой к-ты (II) и 0,1%-ная суспензия 2-нафтилизотиоцианат-6-карбоновой к-ты (III) защищают картофель в теплице от *Phytophthora*, аналогично действуют Zn-соль II, фенилизотиоцианат-3-нитро-5-карбоновая к-та (IV), *n*-ацетиламинофенилизотиоцианат (V), 3,6-дихлор-4-ацетиламинофенилизотиоцианат. 7,5%-ные дусты II и III активны в борьбе с *Cladosporium fulvum* на томатах. 7,5%-ный дуст II подавляет *Bremia lactucae* на салате, предохраняет астры от увядания. Чередование обработки хлорокисью Cu и II защищает томаты на открытом грунте от *Phytophtora* и *Alternaria*. II в конц-иях 0,001 и 0,0005% подавляет рост конидий *C. fulvum* и спор *Phytophtora* соответственно до 10—12 и 12—15%, а III в конц-ии 0,01% до 10—12%. IV и VI действуют аналогично II. Подавление развития *Fusicladium* при воздействии I изучалось на искусств. питательной среде (перечисляются I, эффективная конц-ия в %): II, $< 0{,}001$; Zn-соль II, $< 0{,}0005$; фенилизотиоцианат-*м*-карбоновая к-та (VII), $< 0{,}0005$; V, 0,001; *n*-диметиламинофенилизотиоцианат, $< 0{,}0005$. 20%-ная суспензия V предохраняет яблони на открытом грунте от *Fusicladium*, 15%-ный дуст VII и 20%-ный дуст 2-метоксифенилизотиоцианат-5-карбоновая к-та на тальке защищают корни свеклы от заболевания при протравливании семян. Аналогично действуют I на другие культуры (перечисляются процентное содержание I в дусте, культура, заболевание, разведение): VII, 30, ячмень, *Helminthosporium gramineum*, 2 : 1000; VII, 30, рожь, *Fusarium*, 3 : 1000; III, 30, рожь, *Fusarium*, 3 : 1000; фенилизотиоцианат-2-метил-5-карбоновая к-та, 20, рожь, *Fusarium*, 2 : 1000. И. Мильштейн

29997 П. Препарат для опрыскивания (Spritzmittel) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Швейц. пат. 311720, 15.02.56

Фунгицидный препарат, не фитоцидный в конц-ии до 0,4%, состоит из ароматич. Hg-органич. соединения и в-ва, образующего при растворении колл. мицеллы.

Примеры смесей (указано содержание компонентов в %): а) фенилмеркурацетат 5, целлюлозная смола 30, олеилметилтаурид (I) 0,5, Na_2SO_4 64,5; б) C_6H_5HgCl 5, Na-соль продукта конденсации β-нафталинсульфокислоты и CH_2O 30, I 0,5, Na_2SO_4 64,5; в) фенилмеркурборат 5, Na-соль бензолсульфокислоты 40, Na_2SO_4 55; г) 2-нафтилмеркурхлорид 5, сернокислый эфир алкилфенилполигликоля 10, Na_2SO_4 85; д) *n*-толилмеркурацетат 5, Na-соль дибутилнафталинсульфокислоты 40, Na_2SO_4 55. Для борьбы с яблоневой паршой деревья опрыскивают 0,2%-ным р-ром одной из перечисленных смесей.

И. Мильштейн

29998 П. **Не теряющее сыпучести средство для борьбы с сорняками и, в частности, для уничтожения корней деревьев.** **Даймлер** (Streufähig bleibende Unkrautbekämpfungsmittel, insbesondere baumwurzeltötende Mittel. **Daimler Karl**) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 955375, 3.01.57

Продукт, полученный при р-ции между газообразным NH_3 и SO_3 в отсутствие воды, представляет собой сульфамат NH_4, загрязненный примесями, из-за наличия которых продукт быстро слеживается, что затрудняет его применение. Размалывая этот продукт с добавкой 10—20% $NaClO_3$, получают неслеживающийся гербицидный препарат, особенно пригодный для борьбы с побегами, растущими из пней; при приготовлении рекомендовано добавлять 2% нерастворимого в воде масла (напр., диоктилбензола) и немного красителя для маркировки. Вместо $NaClO_3$ могут быть применены другие водорастворимые гербицидные соли, содержащие неионогенно связанный хлор, напр. пентахлорфенолят Ca, K-соль 2,4-Д, Na-соли моно- или трихлоруксусной и трихлормасляной к-т.

Г. Швиндлерман

29999 П. **Средство для уничтожения сорняков.** **Маури, Шлезингер** (Unkrautvernichtungsmittel. **Mowry David Thomas, Schlesinger Arthur Harry**) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. ФРГ 954927, 27.12.56

В качестве гербицидов применяют водн. суспензии и эмульсии четвертичных аммониевых солей общей ф-лы $[RC_6H_4CH_2NR'R''R''']Cl$ (I), где R — алкил, содержащий 5—9 атомов C; R′ — фенил или алкил с цепью от 1 до 5 атомов C; R″ и R‴ — алкилы с цепью от 1 до 5 атомов C. I получают нагреванием равномолекулярных кол-в $RC_6H_4CH_2Cl$ и $R'R''R'''NH$ в спирт. р-ре; затем из профильтрованного р-ра отгоняют в вакууме р-ритель и после многократной промывки эфиром продукт сушат в вакууме. По этой схеме получены (указаны в-во, выход в %, время нагревания в час. при получении): хлористый 4-*втор*-амилбензилфенилдиметиламмоний (II), 63, 18; хлористый 4-*втор*-амилбензил-*три-н*-амиламмоний (III), 79, 18; хлористый 4-*втор*-амилбензилтриметиламмоний (IV), 99, 1 (получен в CH_3OH-р-ре); хлористый 4-нонилбензилтриметиламмоний (V), 95, 3 (в CH_3OH-р-ре) и 16 (после добавления равного объема C_2H_5OH). V получен из 4-нонилбензилхлорида с разветвленной цепью, имевшего т. кип. 130—138°/2 *мм* и $n^{25}D$ 1,5105. Гербицидная активность I проверена на огурцах (О) и пшенице (П). При выращивании О и П из семян в водн. суспензии, содержащей 100 *мг/л* I, при 24,5° в течение 4 дней длина корня по отношению к длине корня растения, выращенного в воде, соответственно для О и П составляла (в %): III, 4, 3; IV, 14, 5; II, 7, 10; V, 3, 11. Аналогичные данные для стандартных гербицидов: изопропилфенилкарбамат, 14, 2; 2,4-Д, 6, 4. 0,3%-ные водн. суспензии III, IV, V мало или умеренно повреждали кукурузу, но более сильно повреждали бобы; 1%-ные суспензии действовали на эти же культуры как дефолианты.

Г. Швиндлерман

30000 П. **Регулятор роста растений** (Middel til regulering af plantevaekst) [American Chemical Paint Co.]. Датск. пат. 82554, 17.12.56

3-Амино-1,2,4-триазол или его производные в конц-ии 1—30 *мг/л* стимулируют рост растений, а в конц-ии 0,02—1,0% обладают фитотоксич. действием.

К. Герцфельд

30001 П. **Дефолиация.** **Лиджетт, Вулф** (Defoliation. **Ligett Waldo B., Wolf Calvin N.**) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2749228, 5.06.56

Для дефолиации растений применяют получаемые взаимодействием N-ариламидов с P_2S_5 тиоамиды общей ф-лы RCSNR′Ar (I), (где R — алкил, Ar — арил и R′ — H, алкил или арил), в частности — тиоацетанилид (II), N-пропил-II (III), N-(β-нафтил)-II (IV), N-фенилтиоацетамид (V, тиоацетамид-ТА), N-(*n*-толил)-ТА (VI), N-(α-нафтил)-ТА (VII), N-(2,3-диметилфенил)-ТА (VIII), N-(α-нафтил)-N-метил-ТА (IX), N-фенилтиопропионамид (X), N-фенил-*изо*-тиобутирамид (XI), N-фенил-*н*-тиобутирамид (XII), N-(*o*-толил)-N-метил-*н*-тиовалерамид (XIII), N-фенил-тиостеарамид (XIV). I лучше всего применять в виде водн. эмульсий или в виде 0,5—5%-ных р-ров в углеводородных р-рителях — керосине и нефитоцидных нефтяных маслах средней вязкости, а также в карбитоле (К). Так, из II, VI, VII, X, XI, XIII готовят 5%-ные р-ры в масле «Enjay» (р-ритель фирмы «Стандарт ойл») или 5—10%-ные р-ры в К; перед применением р-р разбавляют до конц-ии 0,5% или с помощью поверхностно-активных в-в (ПВ) различных типов диспергируют в воде, добавляя, напр., 10%-ный р-р указанных в-в, а также VIII и XIV в К к воде, содержащей 1% ПВ (туин-80). В другом варианте 1 вес. ч. IV, V, IX, X, XII, XIII измельчают с 9 вес. ч. воды и 0,01 вес. ч. ПВ (туин-80) и затем смешивают с 200 вес. ч. р-рителя (масло Т-942-В). Для получения 1%-ной водн. суспензии I 10%-ный р-р III, VII, IX, XII, XIII смешивают с водой, содержащей 1% алкиларилсульфоната (накконол-NR). Размалывая 50 вес. ч. IX со 100 вес. ч. бентонита и 0,5 вес. ч. туин-80, получают суспендируемый в воде порошок. Кроме того, IV, VI, XI—XIII применяют в виде 1%-ных дустов с фуллеровой землей, бентонитом, пирофиллитом, тальком и др. обычными наполнителями. При воздействии I растения сбрасывают листья на любой стадии своего развития; при этом растение не повреждается и листья через некоторое время вырастают вновь. С помощью I достигнута 70—100%-ная дефолиация сои и хлопчатника.

Г. Швиндлерман

См. также: Инсектициды: синтез 28724, 28726; синтез и выделение из растений 28987; произ-во 29804; токсикология 10989Бх, 11325Бх. Бактерициды и фунгициды: синтез 28693, 28803; произ-во 29704, 29766, 29806. Регуляторы роста: синтез 28773

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

Редактор *В. Н. Белов*

30002. **Успехи в области синтетических душистых веществ в Японии за последние десять лет.** **Комацу, Индо, Мороэ, Кацура**, Корё, 1957, № 46, 134—155 (японск.)

Обзор. Библ. 178 назв.

Н. Л.

30003. **Химия синтетических душистых веществ с точки зрения сырья. 11. Толуол. 12. Бензальдегид. 13. Ксилол. 14. Нафталин.** **Кацураги**, Корё, 1955, № 37, 28—45; 1956, № 40, 10—18, 27—28; № 42, 24—33 (японск.)

Часть X см. РЖХим, 1957, 35773.

30004. Новые синтетические методы в органической химии душистых веществ. Бетс (Les nouvelles méthodes synthétiques de la chimie organique. Beets G. J.), Inds parfum. et cosmét., 1957, 12, № 8, 255—260; № 9, 286—294 (франц.)

Обзор успехов синтетич. методов в области химии душистых в-в и близких к ним природных соединений. Примеры применения в последние годы таких классич. методов, как окисление и восстановление, и новых синтетич. методов: Аренса — Ван-Дорпа, Гоаглина — Гирша, Стеттера, Боумана, Виттига, Карролла и др. Е. Смольянинова

30005. Макроциклические мускусы. Колло (I muschi macrociclici. Collaud Charles), Riv. ital. essenze profumi. piante offic., olii veget,, saponi, 1957, 39, № 7, 356—358 (итал.)

Методы синтетич. получения макроциклич. мускусов. Указано на синтез изоамбреттолидов, имеющих аромат природного продукта, но отличающихся от него положением двойной связи в молекуле. Последние, наряду с синтетич. пентадеканолидом, являются важнейшими синтетич. мускусами. При равном качестве их цена гораздо ниже цены природных продуктов. А. Верещагин

30006. Определение примесей в ванили по свинцовому числу. Робертс (The detection of certain lead number artifacts in vanilla. Roberts Richard M.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1955, 38, № 4, 941—943 (англ.)

30007. Запах и молекулярные колебания. Райт, Рид, Эванс (Odor and molecular vibration. Wright R. H., Reid C., Evans H. G. V.), Amer. Perfumer and Arom., 1957, 70, № 3, 43—46 (англ.)

Обзор новых теорий обоняния. Библ. 24 назв. Е. С.

30008. Прогресс в парфюмерных материалах. Часть 2. Бедукян (Progress in perfumery materials. Part 2. Bedoukian Paul Z.), Amer. Perfumer and Arom., 1957, 69, № 3, 41—44, 49 (англ.)

Обзор статей за 1956 г. в области душистых в-в (ирон и иононы, терпены и сесквитерпены, эфирные масла, свойства запаха некоторых душистых в-в, новые книги и обзоры). Библ. 130 назв. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 70025. И. Вольфензон

30009. Одеколон. История и состав. Бергвейн (Kölnischwasser. Seine Geschichte und Formularien. Bergwein Karl), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 21/1, 631; № 22, 667—669 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

История возникновения и развития произ-ва духов и одеколонов. Описаны составные части одеколонов и их назначение. Приведены рецептуры. Л. Шулов

30010. О косметических изделиях [производимых в Японии]. Хасэгава, Корё, 1957, № 46, 104—113 (японск.)

30011. Основы для кремов и мазей. Буш (Ointment and cream bases. Bush S. James), Export Rev. Brit. Drug and Chem. Inds, 1957, 17, № 203, 31—35 (англ.)

Указаны отдельные компоненты мазей и косметич. кремов, приготовленных на жировых и эмульсионных основах. Описана аппаратура для приготовления эмульсионных основ, приведены их рецептуры. Т. Волкова

30012. Эфиры сахаров в косметике. Осипов (The sugar esters in cosmetics. Osipow Lloyd), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1956, 7, № 3, 249—255 (англ.)

Благодаря тому, что эфиры сахаров являются хорошими эмульгаторами, нетоксичны, не вызывают раздражения, без вкуса, без запаха, доступны экономически, они найдут широкое применени в косметике, пищевой и медицинской пром-сти. Показано строение и способ произ-ва эфиров. Г. Молдованская

30013. Нитрофураны. Дейли (The nitrofurans. Daily L. Eugene), Drug and Cosm. Ind., 1956, 78, № 5, 618, 619, 708 (англ.)

Свойства нитрофуранов и применение их в косметике и медицине. Г. Молдованская

30014. Тонкость помола в косметической промышленности. Хиббот (Fine particles in the cosmetic industry. Hibbott H. W.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1957, 8, № 4, 186—195 (англ.)

Описано получение тонкодисперсного сырья, используемого в произ-ве пудры, путем его измельчения мокрым или сухим способом в шаровых, конусных, цеповых и струйных мельницах непрерывного и периодич. действия, которые часто подсоединяются к воздушно-классификационным системам. Качество помола зависит от скорости подачи исходного материала, числа оборотов движущихся конструкций (цеповая мельница), формы, размера и величины загрузки мелющих тел (шаровая мельница) и т. д. Приведено описание методов дисперсионного анализа измельченных продуктов: ситового — для характеристики грубодисперсной части; микроскопич.— для измерения размеров частиц в подситовой фракции; седиментометрич.— для определения процентного содержания частиц различной степени дисперсности ($\leqslant 50\ \mu$). Седиментометрич. анализ проводится с помощью кварцевых микровесов, пипетки Андреазена (с конц-ей исследуемого в-ва $\sim 0,5\%$), приборов, основанных на отмучивании суспензии, центрифугирования взвеси в центрифугах спец. конструкций и др. Описаны методы анализа, основанные на адсорбции, обусловленной проникновением жидкости в поры в-ва и замещением адсорбционного слоя воздуха слоем жидкости. На точность седиментометрич. измерений влияет агрегативная устойчивость суспензии. Наблюдаемая агломерация частиц в ряде случаев может быть предотвращена добавлением диспергирующих агентов: гексаметафосфорнокислого натрия и пирофосфата (0,001—0,01% на общий объем суспензии), кремнекислого натрия, лимоннокислого калия, щавелевокислого натрия. Приводится дисперсионный состав пудрового сырья. Т. Волкова

30015. Косметические маски. Янистин (Les masques de beauté. Janistyn Hugo), Inds parfum., 1957, 12, № 2, 54—55 (франц.)

Известно, что в-ва с активной поверхностью, напр. каолин, бентонит, Al_2O_3, кремневая к-та хорошо адсорбируют физиологически активные в-ва (гормоны, витамины, различные биологич. экстракты и пр.), сильно уменьшая их действие. Поэтому при составлении косметич. препаратов и масок, содержащих витамины и т. п., следует применять такие в-ва, как альгинат этиленгликоля. В. Красева

30016. Химическая возможность преобразования кератина. Скейп (Chemische Möglichkeiten der Verformung des Keratins. Skeip C.), Kosm. Monatsschr., 1957, 6, № 8, 12—13 (нем.)

Описано изменение кератина волос по месту дисульфидных связей в процессе щел. и кислотного гидролиза и при воздействии хим. соединений (напр., тиогликолевой к-ты). Даны хим. ф-лы. И. Милованова

30017. Изучение технологии и применения продуктов из лекарственных трав. II. Исследования о новых применениях лекарственных трав в косметике. Ровести (Studi sulla tecnologia e le applicazioni, dei prodotti erboristici. II. Ricerche su nuove applicazioni di piante officinali in cosmesi. Rovesti Paolo), Riv. ital. essenze profumi, piante, offic., olii veget. saponi, 1955, 37, № 10, 522—525 (итал.)

Для косметич. целей иследовались препараты, полученные из некоторых растений, обладающие действи-

ем: смягчающим (мальва, алтей, подорожник), вяжущим (черника, каштан и др.), успокаивающим (зверобой, бузина, латук). Препараты получают холодным прессованием свежих или горячим экстрагированием сухих растений. Степень действия у разных растений различна. Лучшие результаты (для одного и того же растения) дали препараты, полученные прессованием, за исключением вяжущих свойств, оказавшихся одинаковыми для одного и того же растения, независимо от способа получения. Часть I см. РЖХим, 1957, 32297. Л. Фрейдкин

30018. **О раздражающих свойствах бергамотового масла.** Мэроэ, Корё, 1957, № 45, 10—11, 16 (японск.)

30019. **Изучение некоторых новых веществ, действующих на кожу.** Ровести (Études sur quelques nouvelles matières premières à action eudermique. Rovesti Paolo), Inds parfum., 1956, **11**, № 9, 311—313 (франц.)

Показано на основании проведенных опытов, что в соках фруктов, овощей и проросших семян пшеницы и ячменя, подвергнутых предварительной обработке методом Филатова (хранение при <4°), образуются фитостимулины, оказывающие более сильное действие, чем соки не подвергнутых указанной обработке фруктов, овощей и семян. Е. Смольянинова

30020. **Разделение составных частей неомыляемых веществ в мазевых основах с помощью адсорбционного процесса. Сообщение II. Анализ дерматологических и косметических мазей.** Шпрингер, Херцингер (Aufteilung der Bestandteile des Unverseifbaren in Salbengrundlagen mittels eines Asorptionsverfahrens. II. Mitt. Zur Analytik dermatologischer und kosmetischer Salbenzubereitungen. Springer Rudolf, Herzinger Rudolf), Arch. Pharmazie, 1956, 289/61, № 8, 418—421 (нем.)

Адсорбцией на окиси алюминия (I) удалось количественно отделить насыщ. углеводороды — парафиновое масло, вазелин, твердый парафин — от остальных неомыляемых. I адсорбирует из сухих органич. р-рителей ароматич. и ненасыщ. углеводороды и их производные, а насыщ. углеводороды уходят с р-рителем (трихлорэтилен). Приведена детальная схема хода анализа для исследования неомыляемой части основ мазей. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 29290. Л. Шулов

30021. ***Paecilomyces* — новый агент, содержащийся в косметических препаратах.** Наварр, Бейли (Le paecilomyces, nouvel agent contaminant des préparations cosmétiques. Navarre M. G. de, Bailey Harold E.), Inds parfum., 1957, **12**, № 3, 88—90 (франц.)

В косметич. изделиях найдена новая плесень *Paecilomyces*, развивающаяся в эмульсиях неионного характера, содержащих метиловый эфир *n*-оксибензойной к-ты (1 : 500), и произрастающая между другими микроорганизмами. Олеиновая к-та не оказывает действия на плесень. И. Вольфензон

30022 С. **Эфирные масла. Общие правила подготовки образцов.** (Huiles essentielles. Règles générales pour l'échantillonnage). Франц. ст. Т 75—003; 1956, (франц.)

30023 С. **Эфирные масла. Определение растворимости в спирте** (Huiles essentielles. Essai de solubilité dans l'éthanol). Франц. ст. Т 75—101; 1956 (франц.)

30024 С. **Эфирные масла. Определение температуры застывания** (Huiles essentielles. Détermination du point de congélation). Франц. ст. Т 75—105. 1956 (франц.)

30025 С. **Эфирные масла. Определение кислотного числа** (Huiles essentielles. Détermination de l'indice d'acides). Франц. ст. Т 75—104; 1956 (франц.)

30026 С. **Эфирные масла. Определение эфирного числа** (Huiles essentielles. Détermination de l'indice d'esters). Франц. ст. Т 75—104: 1956 (франц.)

30027 С. **Эфирные масла. Определение перекисного числа. Оценка ухудшения качества при самоокислении** (Huiles essentielles. Détermination de l'indice de peroxydes. Évaluation de l'altération par auto — oxydation). Франц. ст. Т 75—105; 1956 (франц.)

30028 С. **Эфирные масла. Общие правила этикетирования и маркировки тары** (Huiles essentielles. Règles générales d'étiquetage et de marquage des récipients). Франц. ст. Т 75—002: 1956 (франц.)

30029 П. **Искусственная хна для косметических целей. Влодарский** (Preparat henny syntetycznej do celów kosmetycznych. Włodarski Władysław). Польск. пат. 39561, 10.01.57

n-Толуилендиамин перемешивают с ржаной или картофельной мукой и в таком виде применяют для окраски волос. Эти препараты неустойчивы, при длительном хранении теряют свою способность окрашивать вследствие окисления *n*-толуилендиамина. Присутствие воды в препаратах ускоряет процесс окисления. Для замедления процесса окисления и, следовательно, для повышения устойчивости препаратов необходимо добавлять водоотнимающие средства (~10% от веса препарата), напр. прокаленный $MgSO_4$. Водоотнимающее средство не должно вступать в р-цию с препаратом и не должно оказывать влияния на процесс окраски волос. М. Рейбах

30030 П. **Препарат для защиты от действия света. Берг, Фидлер** (Lichtschutzpräparat. Berg Alex, Fiedler Herbert). [Dr. Karl Thomae G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 957162, 31.01.57

Патентуются в качестве компонента для кремов и мазей, употребляемых для защиты от действия света, основные эфиры и амиды *n*-метоксикоричной к-ты, а также их четвертичные соли. Последние обладают также бактерицидными и фунгицидными свойствами. Это дает возможность изготовлять препараты для защиты от действия света, обладающие одновременно дезодорирующими свойствами (в частности, уничтожающие запах пота). Примерная рецептура для пудры: средство защиты от света 2,0 *г*, окись цинка 5,0 *г*; двуокись титана 20,0 *г*; тальк до 100 *г*. Приводятся также рецептуры средств защиты от действия света в виде водн. р-ров, эмульсий, масел и мазей. Л. Шулов

30031 П. **Средство для защиты от действия света. Фридерих, Лук** (Lichtschutzmittel. Friederich Herbert, Luck Werner) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 959403, 7.03.57

Патентуется в качестве средства (С) для защиты от действия света гепта-2,4,6-триеновая к-та (I — к-та) и ее функциональные производные (преимущественно соли и эфиры). I получают обычным методом, напр., из акриловой к-ты и ацетилена. Применение I и ее эфиров в С не оказывает никакого вредного действия на кожу. Вследствие хорошей растворимости в основах для С они могут применяться в виде кремов и мазей. Их можно наносить на кожу также в виде водн. или спирт. р-ров. Максимум поглощения для этилового и бутилового эфиров I лежит при 290 *мμ*. Л. Шулов

30032 П. **Средство для защиты от действия света. Крафт** (Lichtschutzmittel. Kraft Kurt) [Knoll A.-G. Chemische Fabriken] Пат. ФРГ 962546, 25.04.57

Патентуется применение эфиров 4′-аминобензоил-4-аминобензойной к-ты (I) и низших алифатич. спиртов в кремах, применяемых для защиты от действия света. Получают их обычной этерификацией. Наилучшими свойствами обладает амиловый эфир I, имею-

щий максимум поглощения при 293 *мμ*; т. пл. 145—147°. Л. Шулов

30033 П. Средство ухода за кожей. Янистин (Hautpflegemittel. Janistyn Hugo). Пат. ФРГ 964172, 16.05.57

Патентуется применение экстрактов (Э) мышечной ткани молодых животных в средствах ухода за кожей. Э могут применяться самостоятельно, в виде кремов и порошков или в совокупности с другими в-вами, применяемыми в косметике (углеводороды, спирты, ланолин, жиры, эмульгаторы, пигменты и др.). Примерный состав (в %): 3,0 спиртов шерстяного жира; 35 углеводородов, воска, ланолина и жиров; 4 производных ланолина; 3,0 глицерина или сорбита; 0,5 антиоксиданта, консервирующего средства и отдушки; 0,2 кристаллич. $MgSO_4$; 54,3 водн. Э. Л. Шулов

30034 П. Средства ухода за волосами и кожей. Янистин (Haar- und Hautpflegemittel. Janistyn Hugo). Пат. ФРГ 955093, 27.12.56

Патентуется средство по уходу за волосами и кожей, содержащее продукты обмена (ПО) галогенидов аминокислот (цистинхлорида, лейцинхлорида) или аминоспиртов с пантотеновой к-той, а также с ее Na- и Ca-солями. В кол-ве 0,2—0,5% ПО являются действующими, ведут к росту волос и оказывают полезное действие на кожу. Действие ПО более эффективно, чем действие аминокислот или аминоспиртов в смеси с пантотеновой к-той, ее солями или пантотенолом. Пример. Вода для волос содержит (в %): 0,2—0,5 ПО, 3—5 настоя арники, 0,1 салициловой к-ты, 0,1 камфоры или ментола, 0,1 поливинилпирролидола, 45 этилового спирта, остальное вода. И. Милованова

30035 П. Гребень для волос из твердого активного вещества. Савелли (Peigne en substance active solidifiée. Savelli Jacques-François-Etienne-Adolphe-Félix). Франц. пат. 1115656, 27.04.56

Для обработки волос и покрытой волосами кожи лекарственными, ветеринарными или косметич. в-вами последние смешивают со связывающими в-вами и из полученной массы изготовляют гребни или щетки или покрывают ею зубцы обычного гребня. Предложено несколько возможных способов изготовления таких гребней. В. Красева

30036 П. Приготовление твердых, ароматных, пенообразующих таблеток или пилюль для полоскания или чистки зубов. Судзуки, Кобаяси [Район хамигаки кабусики кайся]. Японск. пат. 3700, 23.06.54

Основную массу смешивают с растворенными в воде, твердыми при ~20° многоатомными спиртами и сушат. В полученную массу вводят распылением р-р соединения (I) (H_2O_2 с NH_2CONH_2 в спиртовом настое зеленого чая) сушат и таблетируют. Настоящий состав предотвращает загнивание зубов, уничтожает запах изо рта и гноеотделения в ротовой полости, хорошо переносит хранение и перевозки и может использоваться как для полоскания, так и для чистки щеткой. Пример: 33 ч. карбоната магния, 30 ч. карбоната кальция, 10 ч. фосфата кальция, 3 ч. траганта, 20 ч. сорбита или маннита, 20 ч. воды перемешивают, нагревают, сушат, дробят и в него вводят распылением отдельно приготовленный р-р 4 ч. I в настое 3 ч. зеленого чая в 16 ч. спирта, сушат при обычной т-ре и формуют в пилюли или таблетки. А. Фрадкин

См. также: Эфирное масло *Chamaecyparis taiwanensis* 28908; 28909. Синтез мускопиридина 28785. Производные метил-2-ионона 28907. Действие тетраэтилсвинца на α-пинен 28904. Приготовление DL-карбона 28906; Исследование терпенов 28981

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор *В. С. Чельцов*

30037. Международная конференция по научной фотографии. Богомолов К. С., Кириллов Н. И., Левкоев И. И., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 4, 497—498

30038. О желатинах. Штейгман (A propos de gélatines. Steigmann Albert), Sci. et inds photogr., 1957, 28, № 9, 353—359 (франц.)

Отмечено свойство белковых в-в, в частности желатины, защищать от окисления некоторые фармацевтич. препараты (витамины A и D) и высказано предположение о значении этого свойства для стабилизации и сенсибилизации фотографич. эмульсий. Изложены результаты исследования содержания в желатине протаминов, глутатиона и тиазолидин-4-карбоновой к-ты и рассмотрена роль сернистых соединений при сенсибилизации фотографич. эмульсий. Ю. Мошковский

30039. Обработка фотографической желатины катионообменными веществами. Галамек, Лачняк, Немец, Шпичкова (Úprava fotografických želatin kationtovými měniči. Halámek Cyril, Lačňák Jaroslav, Němec Bořivoj, Špičkova Jiřina), Věda a výzk. v průmyslu koželděln., 1956, 2, 69—76 (чешск.; рез. русск., англ.)

При обработке р-ров желатины (I) из кожи катионообменными смолами (КС) можно получить I, которые дают большую скорость созревания эмульсий без изменения максим. чувствительности и вуали. Могут быть применены КС чехословацкого произ-ва, если они достаточно крупные. Обработанные I содержат меньше золы и жира, а их вязкость понижена лишь незначительно. В работе не подтверждена предполагаемая прямая зависимость тормозящего действия I на процесс созревания от содержания Fe. Авторы предполагают, что тормозящими в-вами являются белковые компоненты I с меньшим мол. весом и катионным зарядом. С. Бонгард

30040. Коллодионные эмульсии, получение их и применение. Вабич (Kolodijske emulzije — Dobivanje i upotreba. Vabić Vladimir), Kemija u industriji, 1956, 5, № 11, 284—292 (сербо-хорв.)

Исторический обзор; характеристики применяемых сенсибилизаторов и различных типов коллодионных эмульсий. К. Мархилевич

30041. О важнейших химических веществах, применяемых в фотографии. Иваньи (Níhány szó a legfontosabb fényképészeti vegyszerekről. Iváni István), Papir- es Nyomdatechnika, 1956, 8, № 1, 12—13 (венг.)

Популярная статья. К. Мархилевич

30042. Исследование стабилизации фотографических проявителей. Басинский, Томчик, Зелинский (Badania nad stabilizowaniem wywoływaczy fotograficznych. Basiński Antoni, Tomczyk Marie, Zieliński Leon), Roczn. chem., 1957, 31, № 1, 165—173 (польск.; рез. англ.)

Исследовалось влияние различных в-в на сохраняемость амидолового, пирогаллового, глицинового и метологидрохинонового проявителей при помощи сенситометрич. и потенциометрич. методов. Молочная к-та в 2 раза продлила время проявляющего действия первых трех проявителей. Амидол стабилизируется углеводами, метолом, капроновой к-той и ацетонсульфитом. Глицин можно стабилизировать углеводами, пирогаллолом, гидрохиноном и небольшими кол-вами (0,04 *г/л*) семикарбазидхлоргидрата и гидразинсульфата. Продолжительность хранения метологидрохинонового проявителя можно увеличить более чем на 20%

добавлением янтарной, олеиновой и молочной к-т, ацетонсульфита и третичного бутанола. Таннин и цистеин уменьшают сохраняемость проявителей на 30%.

H. Wróblowa

30043. **Истощение проявителя при обработке рентгеновских пленок.** Кемпни (Iscrpljivanje razvijača pri praktičnom rentgenografskom radu. Kempni Karlo), Kemija u industriji, 1957, 6, № 9, F25—F28 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Сенситометрическое испытание проявителя FRX-2 свежего в течение 7 дней его использования показало, что активность проявителя, характеризуемая величиной γ, за определенное время проявления сначала возрастает и достигает максимума в результате проявления 5 $м^2$ пленки в 13,5 *л* проявителя, после чего сначала быстро, а затем медленно уменьшается. При 20° оптимальная продолжительность проявления равна 4—5 мин.

К. Мархилевич

30044. **Сравнение зернистости рентгеновских пленок.** Роггенхаузен (Körnigkeits-Vergleiche von Röntgenfilmen. Roggenhausen Marianne), Röntgen-Bl., 1957, 10, № 7, 208—220 (нем.; рез. англ., франц.)

Для сравнения зернистости рентгеновских пленок применяли три вида снимков: 100-кратные увеличения слоя проявленных пленок, слабо экспонированных рентгеновскими лучами (почернение 0,1 над вуалью); 100-кратные увеличения со снимков контрастного свинцового радиального тест-объекта и 400-кратные увеличения со снимков оптич. радиального тест-объекта при обычном экспонировании светом. Приведены снимки трех указанных видов для различных рентгеновских пленок: экранных, безэкранных, зубных, флуорографич. и пленок для испытания материалов. Дана качеств. характеристика сравнения их зернистости.

К. Мархилевич

30045. **Проявление цветной пленки с обращением Геваколор.** Монакези (Sviluppo da sè delle Gevacolor invertibili. Monachesi Paolo), Progr. fotogr., 1957, 64, № 11, 469—470 (итал.)

Описаны условия обработки новой цветной пленки с обращением Геверт R-5. Процесс обработки состоит из обычных операций. Состав проявителя для черно-белого проявления: метол 1,5 *г*, Na_2SO_3 25 *г*, гидрохинон 4,5 *г*, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ 85 *г*, KBr 4 *г*, KJ (0,1%-ный р-р) 5 *мл*, KCNS 1 *г*, вода до 1 *л*. Состав цветного проявителя: дроксихром Мэй и Бэкер (N,N-этилоксиэтил-*п*-фенилендиамин) 1,5 *г*, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ 200 *г*, Na_2SO_3 1,5 *г*, KBr 1 *г*, вода до 1 *л*. Состав стабилизирующего р-ра, применяемого после фиксирования и промывки: формальдегид (40%-ный р-р) 50 *мл*, вода до 1 *л*. После стабилизирующего р-ра проводится окончательная промывка в течение 30 сек.

К. Мархилевич

30046. **Исправление градации растрового изображения при применении скрещенного растра и литографических фотоэмульсий.** Боу (Gradation with cross-line screens and lithographic emulsions. Bow J. H.), J. Photogr. Sci., 1955, 3, № 4, 121—123 (англ.)

Описан метод улучшения градации растровых изображений в фотолитографской печати за счет повышения контрастности участков изображения — «высоких светов» — дополнительной экспозицией. Процесс заключается в съемке оригинала с наложенным на него скрещенным линейчатым пурпурным растром (Р) на высококонтрастные материалы кодалит, удалении (или расфокусировании) Г и дополнительной экспозиции слоя по удалении Р. Сравнительные кривые воспроизведения тонов показали возможность улучшения градации растровых негативов или позитивов при рекомендуемом проведении процессов.

Л. Крупенин

30047 К. **Печатные краски, материалы и химические вещества для репродукционной фотографии (учебное пособие).** Ланкаш, Чермин, Буреш, Гильберт (Tiskové barvy, materiály a chemikálie pro reprodukční fotografii. Pomocná kniha pro prům. školu grafickou. Lankaš Stanislav, Čermín Karel, Bureš Eduard, Gilbert Rudolf. Praha, SNTL, 1956, 380 s., 19,30 Kčs.) (чешск.)

30048 П. **Способ сенсибилизации галоидосеребряных эмульсий и фотографический материал.** Кёнен, Цитан (Verfahren zur Sensibilisierung von Halogensilberemulsionen und danach hergestelltes photographisches Material. Coenen Max, Zietan Karl) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ФРГ 960605, 21.03.57

Галоидосеребряные эмульсии (Э) сенсибилизируют метиновыми красителями ф-лы R'N—C(A)=CHCO-(CN)C=(CHCH=)$_n$(B)C—NR″ (I), где A и B — атомы, замыкающие 5- или 6-членное кольцо; R′ и R″ — алкилы или аралкилы; $n = 0, 2, 4, 6$; в гетероциклич. остатках могут быть различные заместители. I вводят в Э в любой стадии ее изготовления или обработки. Кроме сенсибилизации обычных бромосеребряных Э, способ особенно пригоден для трудно сенсибилизируемых хлоробромосеребряных Э. I отличаются от имидокарбоцианинов, имеющих приблизительно тот же максимум сенсибилизации, более высокой эффективностью сенсибилизации. Приведены следующие I с указанием максимума сенсибилизации (λ *мμ*: 1-(1′,3′-диметилбензимидазолинилиден)-1-циан-3-(1″,3″,3″-триметилиндолинилиден)-пропанон (2); ~510. 1-(1′,3′,3′,5′-тетраметилиндолинилиден)-3-циан-5-(3″-метилбензтиазолинилиден)-пентен(3)он(2); ~ 530. 1-(1′,3′,3′-триметил-5′-метоксииндолинилиден)-3-циан-5-(1″,3″,3″-триметилиндолинилиден)-пентен(3)он(4); ~520. 1-(1′метилбензтиазолинилиден)-3-циан-5-(1″,3″,3″-триметилиндолинилиден)-пентен(3)он(4); ~ 530. 1-(1′-метил-6′,7′-бензобензтиазолинилиден-3-циан-5-(1″,3″,3″-триметилиндолинилиден)-пентен(3)он(4); ~ 545. 1-(3′-этилтиазолидинилиден)-3-циан-5-(1″,3″,3″-триметилиндолинилиден)-пентен(3)он(4); ~ 480. I получают конденсацией ω-цианацетилпроизводных гетероциклич. метиленовых оснований с тиокетонами или гетероциклич. ω-альдегидами. Пример. 1 *кг* фотографич. галоидосеребряной Э с содержанием 8% желатины и равными кол-вами AgBr и AgCl сенсибилизируют прибавлением 25 *мг* I. Основой материала может быть стекло, пленка и бумага.

К. Мархилевич

30049 П. **Фитин в качестве сенсибилизатора для галоидосеребряных эмульсий.** Мёссен (Phytic acid sensitizer for silver halide emulsions. Moessen Gustave William) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2757089, 31.07.56

Галоидосеребряные эмульсии с хорошей стабильностью, повышенной чувствительностью и низкой вуалью получают, прибавляя в эмульсию в водопроницаемом коллоиде малые кол-ва фитина (I) или соли фитина и щел. металла или аммония и водорастворимого полиоксиалкиленгликоля (II), предпочтительно полиоксиэтиленгликоля или его простого или сложного эфира с мол. в. ⩾ 400, содержащего по крайней мере один радикал $[(-CH_2)_m-O]_n$, где $m = 2$ или 3, а n от 7 до 200. Можно использовать смеси двух или более I с одним II или смесью двух и более II. Фитин или его соль можно применять в кол-вах от 0,004 до 0,06, предпочтительно от 0,001 до 0,003 моля на 1 моль галоидного серебра, а полиоксиалкилен от 0,03 до 1,5 *г* на 1 моль галоидного серебра; предпочтительно применять от 0,04 до 0,10 *г* полиэтиленгликоля со средним мол. в. 3600. Фитин можно прибавлять предпочтитель-

но до 2-го созревания или в начале его, а полиоксиэтиленовые соединения — после 2-го созревания. Фитин может быть получен из инозита, фосфорной к-ты и пятиокиси фосфора. Фитин можно применять совместно с оптич. и хим. сенсибилизаторами. Приготовление полиоксиалкиленгликолей и их простых и сложных эфиров описано в пат. США 1970578. Пример. Промытая несозревшая эмульсия (1,5% AgJ и 98,5% AgBr) разделена на три части. К первой прибавлено 0,00202 моля фитина на 1 моль галоидного серебра, ко второй то же кол-во (в молях) гексаметафосфата, третья была контрольная. pH доводили до 6,3 3 н. р-ром NaOH. После созревания каждую из трех эмульсий делили на две части и к одной части в каждом случае прибавляли 0,050 *г* полиэтиленгликоля со средним мол. в. 3600. После введения обычных добавок эмульсии были нанесены на основу. Были получены величины чувствительности и вуали соответственно: фитин 139 и 0,06; фитин и полиэтиленгликоль 149 и 0,08; гексаметафосфат Na 91 и 0,04; гексаметафосфат Na и полиэтиленгликоль 104 и 0,06; контрольная эмульсия 100 и 0,02; полиэтиленгликоль 108 и 0,04. К. Мархилевич

30050 П. Способ нанесения светочувствительных слоев. **Джонс** (Procédé d'enduction. Johns Walter Thomas) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Франц. пат. 1111064, 22.02.56

Вязкие водн. р-ры, в частности галоидосеребряные эмульсии (I), содержащие желатину или другие водопроницаемые коллоиды, наносят на пленочную или бумажную основу, движущуюся со скоростью ⩾45 *м* в 1 мин., в 1—200 раз превышающей скорость истечения I, при практически полном отсутствии несжижаемых газов (воздуха), но в присутствии легко конденсирующихся паров инертной жидкости (II), растворимой в воде (т. кип. ⩽100°) при поддерживаемом давл. 20—190 *мм* рт. ст., парц. давлении несжижаемых газов ⩽ 5% и т-ре 23—65°. В качестве II применяют воду, метиловый и этиловый спирты, ацетон. Способ предназначается для нанесения I, содержащих естественные и синтетич. коллоиды: желатину, альбумин, агар-агар, водопроницаемые полиамиды, поливиниловый спирт и его сложные эфиры. I должны иметь вязкость от 3000 до 60 000 *спуаз* для образования слоя толщиной от 0,05 до 0,7 *мм*. Пример. В начале полива слоя I снижают давление в зоне нанесения до 2—5 *мм* рт. ст. для практически полного отсутствия воздуха и вводят в эту зону пары до давл. 50—60 *мм* рт. ст. После этого наносят I, содержащую 50 вес. % твердых в-в (включая галогениды серебра) с вязкостью приблизительно 10 000 *спуаз* из фильеры через отверстие шириной ~0,12 *мм* со скоростью истечения ~ 24 *м* в 1 мин. на ацетатную основу толщиной ~0,2 *мм* с желатиновым подслоем, движущуюся со скоростью ~120 *м* в 1 мин. В зоне нанесения поддерживают пониженное давл. 50—60 *мм* рт. ст. и т-ру 37—41°, если вводят пары воды со скоростью, превышающей скорость испарения воды из I. Пониженное давление исключает образование пузырьков и других дефектов полива. Сушку можно вести при обыкновенной или повышенной т-ре. Нанесение слоя проводят в камере с приспособлениями для удаления воздуха и для введения пара II, а также с нагревателем и рядом роликов, по которым проходит основа перед фильерой. Дана схема устройства и работы камеры. К. Мархилевич

30051 П. Способ прямого получения позитивных фотографических изображений (Procédé pour la production directe d'images photographiques positives) [AGFA A.-G. für Photofabrikation]. Франц. пат. 1108214, 10.01.56

Способ прямого получения позитивных фотографич. изображений отличается от описанного в пат. 993337, в котором используются смешанные эмульсии, тем, что две эмульсии различной чувствительности применяют при 2-слойном поливе. Пример. На основу или бумажную подложку наносят обычную AgCl-эмульсию (на 1 $м^2$ слоя 0,8—1,2 *г* Ag), к которой прибавляют на 1 *л* 0,01 *г* колл. Ag и кол-во HCOH, необходимое для получения т-ры плавления слоя > 100°. 50 *мл* AgBr-эмульсии разбавляют 1 *л* 4%-ного р-ра поливинилового спирта и наносят на ранее политый слой AgCl-эмульсии такой толщиной слоя, чтобы на 1 $м^2$ приходилось 0,01—0,1 *г* Ag. После экспонирования проявляют в проявителе состава: вода 1000 *мл*, метол 1,5 *г*, гидрохинон 6 *г*, Na_2SO_3 80 *г*, Na_2CO_3 30 *г* и получают в верхнем слое негативное, а в нижнем слое позитивное изображение. После проявления слой обрабатывают в останавливающем р-ре CH_3COOH, фиксируют и промывают. Слой поливинилового спирта с негативным изображением легко удаляют при промывке, а слой с позитивным изображением остается на подложке. К. Мархилевич

30052 П. Применение поливинилового спирта, модифицированного реакцией с аминоацеталем, для галоидосеребряных эмульсий. **Прист, Аллен** (Modification of hydroxyl containing polyvinyl resin treated with an amino acetal as a silver halide binder. Priest William J., Allen Charles F. H.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2739059, 20.03.56

Поливиниловый спирт (I), модифицированный р-цией с β-аминодиэтилацеталем (II), применяют в качестве материала для галоидосеребряных эмульсий. Р-р I в воде доводят до pH 0,7 введением HCl и продолжительно нагревают с II до т-ры ниже 100°. К полученному модифицированному I добавляют светочувствительные галоидные соли Ag. 17 ч. I, полученного из винилацетата с вязкостью молярного р-ра в бензоле 22 *спуаз*, растворяют в 158 ч. воды. Добавляют 175 ч. н. HCl и 5,26 ч. II. Смесь нагревают до 58°. При продолжительности нагревания 2,5, 5, 8, 24 и 48 час. содержание NNH_2-групп, определенное электрометрически, равно: 0,225, 0,36, 0,6, 0,9 и 1,17 вес.%; общее содержание N: 0,2, 0,3, 0,5, 1,0 и 1,2 вес. % (по элементарному анализу). С увеличением процента N растет растворимость в органич. р-рителях (спиртах). Аминоацеталь I, содержащий 6% NNH_2-групп, растворяют в воде с образованием 5%-ного р-ра. 20 ч. р-ра смешивают с 1 ч. 5%-ного CH_2O, доводят до pH 7, отливают в виде тонкой пленки на стеклянную пластинку. После высушивания и выдерживания при комнатной т-ре в течение 60 час. пленка не растворяется и не разрушается водой при 100°. Материал пригоден также как основа для светочувствительных слоев. Ю. Васильев

30053 П. Процесс полива желатиновых слоев для новых фотографических материалов с улучшенными свойствами. **Нокс, Райт** (Procédé de couchage de compositions de gélatine et nouveaux produits mis en oeuvre. Knox William Jacob, Jr, Wright John Fowler) [Kodak-Pathé]. Франц. пат. 1108657, 16.01.56

При многослойном поливе фотографич. эмульсионных и желатиновых слоев в качестве поверхностноактивных в-в применяют полипептиды, ацилированные галоидопроизводными алифатич. к-т: каприловой, олеиновой, пеларгониевой или лауриловой. В эмульсию или желатиновый р-р вводят на 1000 ч. 0,2—5 вес. ч. полипептида, ацилированного кислотными алифатич. группами с 8—18 атомами С, и эмульсию наносят на основу или баритованную бумагу. На застуденный слой галоидосеребряной эмульсии, содержащий на 1 *кг* от 0,2—5 *г* продукта р-ции полипептида и хлорпроизводного к-ты с 8—18 атомами С, наносят водн. 2—10%-ный р-р желатины с тем же содержанием полипептида. На 1 *кг* эмульсии и желатинового р-ра вводят 1,1 *г* смеси лаурилового и миристинового полипептидов.

Пример. В 2,5 *кг* высокочувствительной AgBr, J-эмульсии, содержащей 7,5% желатины и 1 *г-атом* Ag, вводят 2,65 *г* олеинового полипептида и наносят на ацетилцеллюлозную основу (6,35 *г* Ag на $м^2$). На застуденный слой эмульсии наносят слой желатинового р-ра, содержащего 17 *г* желатины и 0,26 *г* олеинового полипептида в 1 *л* (1,67 *г* р-ра на $м^2$). Аналогично наносят окрашенные желатиновые слои. Л. Крупенин

30054 П. **Процесс полива желатиновых слоев для получения фотографических материалов. Нокс, Твардокус, Дейвис** (Procédé de couchage de compositions contenant de la gélatine et nouveaux produits mis en oeuvre. Knox William Jacob, Twardokus Edward Frank, Davis Gordon Difley) [Kodak-Pathé]. Франц. пат. 1111062, 22.02.56

При поливе фотографич. эмульсионных и желатиновых слоев на пленку и баритованную бумагу для высокого качества слоя и прочности сцепления его с подложкой в качестве поверхностноактивных в-в применяют соединения ф-лы $R'CO(R'')NCH_2CH_2SO_3M$ (I), где R′ — углеводородный алифатич. остаток с 11—18 атомами C; R″ — алифатич. остаток с 4 атомами C, фенильная или циклоалкильная группа; M — катион, обеспечивающий растворимость I в воде. I вводят в кол-ве от 0,055 до 5 вес. ч. на 1000 вес. ч. эмульсии. Для полива различных слоев применяют в-ва указанной ф-лы; миристил- (II), стеароил-, пальмитоил-, лауроил- и олеилметилтаурин (III) в виде растворимых в воде, напр., Na-солей. При двухслойном поливе на подложку сначала наносят слой галоидосеребряной эмульсии, на который после застуденения наносят защитный желатиновый слой, и оба слоя высушивают. На 1000 ч. эмульсии вводят от 0,055 до 2,2 ч. соли щел. металла III; при поливе защитного слоя на 1000 ч. 2—10% желатинового р-ра вводят от 0,055 до 5 вес. ч. II. Пример: К 4 *кг* панхроматич. позитивной AgBr, J-эмульсии с содержанием 65 *г* желатины и 1 *г-атома* Ag добавляют 0,22 *г* Na-соли II в виде 2%-ного р-ра и наносят эмульсию на 20 $м^2$ основы. Л. Крупенин

30055 П. **Светочувствительные полимеры для фотомеханических процессов. Унру, Смит** (Light-sensitive polymers for photomechanical processes. Unruch Cornelius C., Smith Donald A.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2751373, 19.06.56

Светочувствительные полимеры (I), образующие равномерный слой на подложке, содержат повторяющиеся звенья, к которым присоединена группа фениламида коричной к-ты строения $—(COOH)CH—CH(COOCH_2C_6H_4$-*м*-$NHCOCH{=}CHC_6H_5)CH_2—CH(C_6H_5)—$. Пример. Р-р 4,0 *г* *м*-оксиметилфениламида коричной к-ты и 3,15 *г* сополимера стирол-малеиновый ангидрид (1 : 1) в 30 *мл* сухого пиридина нагревают 22 часа на водяной бане. После охлаждения р-р вливают в разб. CH_3COOH и выделяют продукт. Полимер очищают 2-кратным растворением в пиридине и осаждением в разб. CH_3COOH. После промывания и сушки выход 6 *г*. Содержание N — 2,9% (теор. 3,1%). Светочувствительность I может быть значительно повышена сенсибилизаторами, описанными в патентах США 2610120, 2690966 (РЖХим, 1957, 100974), 2670285—7 (РЖХим, 1956, 8033). Участки слоя I, подвергнутые различной экспозиции светом или УФ-лучами, приобретают различную растворимость. С. Бонгард

30056 П. **Светочувствительный материал для фотомеханической репродукции. Зюс, Шмидт, Глос** (Lichtempfindliches Material für photomechanische Reproduktionen. Süs Oskar, Schmidt Maximilian Paul, Glos Martin) [Kalle & Co. A.-G.]. Пат. ФРГ 943209, 17.05.56

Светочувствительные водонерастворимые амиды или эфиры 1,8-нитронафталинсульфокислот (I) наносят на подложку, напр. на Al-фольгу. Экспонированные УФ-лучами участки слоя растворяются в щел. водн. р-рах, напр. 1,0—5,0%-ном р-ре Na_3PO_4 или 0,5—1,0%-ном р-ре NaOH, наносимых тампоном, после чего слой промывают в слабокислом р-ре и получают рельеф, впитывающий жирорастворимые красители и применимый в качестве печатной формы. Слой получают из 1—3%-ных р-ров I в органич. неполярных р-рителях с т. кип. 70—130°. После высушивания слой еще нагревают до 80—100°. Для предупреждения кристаллизации I, повышения равномерности и прочности слоя к р-ру прибавляют растворимые в щелочи смолы. Пример. Р-р *n,n′-бис*-(4-метил-8-нитронафталин-4-сульфокси)-дифенила (II) (1%-ный) и фенолформальдегидного новолака (0,2%-ный) в монометиловом эфире гликоля наносят на механически матированную Al-фольгу, сушат в токе теплого воздуха и нагревают 5 мин. до 90°. Слой экспонируют через прозрачный позитив светом дуговой лампы (18 *а*) на расстоянии 70 *см* в течение 15 мин., окрашивают жирорастворимыми красителями, обрабатывают последовательно р-рами 1%- и 5%-ным Na_3PO_4 и 1 н. р-ром NaOH и получают позитивную матрицу. II получают медленным приливанием к ацетоновому р-ру 1 моля 4-метил-8-нитронафталин-1-сульфохлорида р-ра смеси 0,5 моля *n,n′*-диоксидифенила и 1 моля NaOH в ацетоне, перемешиванием (30 мин.), отгонкой ацетона в вакууме и перекристаллизацией остатка из спирта с животным углем; т. пл. 224—225°. Приведены рекомендуемые I: анилид-, N-метиланилид-, монометиламид-4-метил-о-нитронафталин-1-сульфокислоты; *4,4′-бис*-(1″,8″-нитронафталинсульфамидо)-дифенилметан, т. пл. 170° (с разл.); 4-(1′,8′-нитронафталинсульфокси)-N-метил-(1″,8″-нитронафталинсульфо)-анилид, т. пл. 250°; *4,4′-бис*-(4″-метил-5″-нитронафталин - 1-сульфамидо)-дифенилметан, т. разл. > 160°; 1-фенил-3-метил-5-(4′-метил-8′,*x*′-динитронафталин-1-сульфокси)пиразол, т. разл. > 100°; *4,4′-бис*-(4″-метил - 8″,*x*″-динитронафталин-1-сульфамидо-)дифениламин, т. разл. > 145°; 7-(4′-метил-8′, *x*′-динитронафталин-1-сульфамидо)-1 (или -3-)-(4″-метил-8″-*x*″-динитронафталин-1-сульфо)-бензимидазол, т. разл. 250°; 6-(4″-метил-8″,*x*″-динитронафталин-1″-сульфокси)-1,2-(1′,2′-пиридино)-бензимидазол, обугливается при 190°; *4,4′-бис*-(4″-метил-8″,*x*″-динитронафталин-1″-сульфамидо)-2,2′-диметоксидифенилсульфид, т. разл. 165°; *4,4′-бис*-(4″-метил-8″,*x*″- динитронафталин-1″-сульфамидо)-дифенилсульфон, т. разл. 185°; 4-(нафтохинон-(1′,2′)-диазид-(2′)-5′-сульфамидо) -1-(1″,8″-нитронафталинсульфокси)бензол, т. пл. 220° (с разл.); *2,2′-бис*-(нафтохинон-(1″,2″)-диазид- (2″)-5″-сульфокси)-динафтил(1,1′)-метан. Использованные в качестве полупродуктов 1,8-нитронафталинсульфокислоты описаны (Helv. Chim. Acta, 1930, **13**, 182 и 1934, **17**, 1151). Н. Спасокукоцкий

30057 П. **Цветной растр. Валь** (Farbraster. Wahl Karl) [Emimeta-Fabrikations-Anstalt]. Пат. ФРГ 962403, 18.04.57

В растре (Р) для аддитивной цветной фотографии для образования цветных линий или точек применяют флуоресцирующие красители (ФК), предпочтительно флуоресцирующие под действием УФ-лучей дневного света. Возможно применение ФК совместно с другими, преимущественно органич. красителями. Для получения Р ФК наносят на (или вводят в) прозрачную подложку из целлулоида, желатины или пластмасс. В качестве ФК указаны: тиофлавин (зеленое свечение), аурамин (желтое свечение) и родамин 69 (красное свечение). С. Бонгард

30058 П. **Фотографический способ изготовления портретов в форме медалей с применением рельефа набухания. Грисхабер, Бербессон** (Procédé photographique pour la fabrication de portraits en

relief, notamment sous forme de médailles. Grieshaber René, Berbesson André). Франц. пат. 1108483, 13.01.56

Для изготовления портретов в форме медалей с применением рельефа (Р) набухания с исходного негатива (Н) печатают позитив, который для правильной градации Р ретушируют красками; с Н, совмещенного с ретушированным позитивом, печатают коррекционную маску. С Н, совмещенного с печатью, получают промежуточный позитив (ПП), которому придают контуры медали. С ПП печатают корректированный Н для печати на очувствленном бихроматом желатиновом слое Р для последующей гальванопластики.
Л. Крупенин

См. также: Скрытое изображение 28008. Желатина 28144. Красители 27984, 27995, 27996. Фотогр. эмульсии 28010, 28012. Проявители 29783. Проявление 28009. Оптич. сенсибил. 27741, 28820. Обработка фотогр. материалов 28014

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ. СРЕДСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

Редактор *М. С. Фишбейн*

30059 П. **Взрывчатое вещество. Рат** (Explosive. Ruth John A.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2760434, 28.08.56

Описано устройство составного кумулятивного заряда из метилендинитрамина плотностью 1,7, у которого передняя часть покрыта восковой оболочкой. Обладая взрывной силой, приблизительно в 1,5 раза большей силы тринитротолуола, этот заряд имеет скорость детонации, превышающую таковую тротила. Вторая часть изготовлена из такого же в-ва, но без оболочки и имеет на задней поверхности кумулятивную выемку, покрытую слоем металла, керамики, пластмассы и т. п. невзрывчатого материала.
М. Фишбейн

30060 П. **Взрывчатые вещества, представляющие собой замороженную смесь четырехокиси азота с углеводородами. Росс, Мак-Гонигл** (Frozen nitrogen tetroxide-hydrocarbon explosives. Ross Douglas H., McGonigle Thomas J.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2759418, 21.08.56

Запатентованы взрывчатые в-ва, получаемые путем заполнения полости, просверленной в замороженной четырехокиси азота, примерно равной 25% общего ее объема, каким-либо жидким углеводородом, или путем применения патрона, изготовленного из смеси N_2O_4 и бензола, взятых в отношении 83 : 17 и замороженной в форме цилиндра.
М. Фишбейн

30061 П. **Устройство патрона. Маже** (Cartouche. Mager Herbert). Франц. пат. 1123291, 19.09.56

Описано устройство патрона для снаряжения его взрывчатыми в-вами, предназначаемыми для геологич. разведок.
М. Фишбейн

30062 П. **Усовершенствованное запальное приспособление, в частности, для подрывных зарядов** (Perfectionnements apportés aux dispositifs d'allumage pyrotechniques, notamment à ceux pour mines indétectables) [Soc. d'Études et de Commerce International]. Франц. пат. 1124655, 16.10.56

Указанное приспособление содержит в качестве воспламенительного состава смесь 1 ч. фосфора, 2 ч. сернистой сурьмы, 2 ч. стеклянного порошка, 1 ч. хлората калия, 1 ч. спиртового р-ра шеллака. М. Фишбейн

30063 П. **Усовершенствованный способ фабрикации пиротехнических зарядов и снарядов** (Perfectionnement aux charges et engins pyrotechniques) [Soc. E. Lacroix]. Франц. пат. 1124834, 18.10.56

Указанные снаряды (зажигательные, дымовые, осветительные и т. п.) готовят без применения оболочек, путем добавления к составам связующих в-в (полистирол, ацетилцеллюлоза, поливинильные соединения, полиэтилен и другие аналогичные в-ва), вызывающих затвердевание всей массы, из которой затем изготовляют изделия нужной формы.
М. Фишбейн

См. также: Физика взрывчатых в-в 27962. Воспламенение, горение 27963

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редакторы *И. Ф. Богданов, М. О. Хайкин*

30064. **К вопросу о возрасте ископаемых углей и их поведении при термическом разложении. Ухов Л. П.**, Тр. Уральского политехн. Института, 1957, сб. 59, 146—153

Приводятся расчетные данные критериев разложения и начальных т-р разложения для торфа, бурых и каменных углей. Высказано заключение, что в-ва более устойчивые в процессе углефикации оказываются наименее устойчивыми при термич. разложении.
Н. Гаврилов

30065. **Температуры возгорания донецких и кузнецких углей. Орешко В. Ф.**, Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 11, 43—46

Разработана модификация описанного ранее автором (Зав. лабор., 1948, № 3) метода определения т-ры возгорания (ТВ) углей. Основные изменения сводятся к тому, что кварцевая спираль для подвески чашечки заменена молибденовыми спиралями, а термопару вводят непосредственно в навеску угля. Предлагаемая установка для измерения ТВ дает возможность проводить также исследования окислительных процессов в изотермич. и неизотермич. условиях. Преимущество метода определения ТВ как т-ры, установленной по максимуму изменения веса пробы угля, состоит в том, что этот показатель является физ.-хим. константой угля, величина которой зависит только от конц-ии O_2 и природы в-ва угля. В результате измерения ТВ донецких и кузнецких углей разных марок установлено, что этот показатель закономерно изменяется в зависимти от выхода летучих в-в.
А. Шахов

30066. **Магнитохимия угля. I. Магнитная проницаемость угля. Хонда, Оути** (Magnetochemistry of coal. 1. Magnetic susceptibility of coal. Honda H., Ouchi K.), Fuel, 1957, 36, № 2, 159—175 (англ.)

Проведено измерение при т-рах 20—115° магнитной проницаемости 28 проб японских и привозных углей с высоким содержанием витрена. Угли с помолом 60 меш промывали кипящей 6 н. HCl до удаления Fe, затем водой до удаления Cl-иона, сушили в вакууме и размалывали до 300 меш. Часть органич. в-ва угля обладает парамагнитным и свойствами. Парамагнетизм ее обусловлен наличием непарного электрона в органич. структурной единице. Примерно на каждые 500 атомов С имеется один непарный электрон. По величине истинной диамагнитной проницаемости были установлены степень ароматизации и диамагнитная анизотропия угля на 1 атом ароматич. С. Обе эти величины при увеличении содержания С в углях до 90% возрастают медленно, что соответствует 2—4 конденсированным бензольным кольцам, далее рост идет быстро. Отношение величины истинной диамагнитной проницаемости к содержанию С дает основание предполагать, что существуют два типа процесса углефикации в интервале от 80 до 90% С для углей с различным содержанием летучих в-в.
У. Андрес

30067. **Оптическая плотность бензольных вытяжек каменных углей как дополнительный показатель качественной их характеристики. Григорьев** М. Ю., **Морева** В. П., Научн. тр. по вопр. переработки и качества углей. Кузнецк. н.-и. угольн. ин-т, 1957, сб. 4, 67—74

При взаимодействии бензола с органич. массой угля в р-р переходят не только смоляные тельца, но и главным образом продукты деструкции наименее прочных высокомолекулярных соединений. Оптич. плотность (ОП) р-ра закономерно снижается с изменением содержания в угле витренизированного материала. Наибольший показатель ОП р-ра дают самые легкие фракции угля. Наименьшей ОП бензольной вытяжки характеризуются угли длиннопламенные и тощие, наибольшей — угли с выходом летучих в-в 24,0—26,0%. Конц-ия вытяжки, зависящая от петрографич. состава угля и степени метаморфизма, может быть определена по цвету люминесценции. Метод люминесцентного анализа каменных углей в сочетании с колориметрич. определением оптич. плотности может быть использован для изучения природы углей.

В. Загребельная

30068. **Некоторые вопросы химической переработки угля. Штиллер-Киштелеки, Винце** (A szen vegyipari feldolgozásának egyes kérdései. Stiller-né-Kisteleki Magda, Vincze Tiborné), Statiszt. szemle, 1957, **35**, № 3, 234—240 (венг.)

Популярная статья, в которой рассматривается экономика хим. переработки угля. А. Хаусманн

30069. **Экономическая эффективность химической переработки каменного угля. Шпилевич** (Ekonomiczna efektywność chemicznej przeróbki węgla kamiennego. Szpilewicz Aleksander), Koks, smoła, gaz, 1957, **2**, № 4, 132—138 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Отмечены идентичность структур энергетич. балансов ФРГ и ПНР и показана путем сравнения низкая эффективность использования в ПНР каменного угля. Технико-экономич. сопоставлениями обоснована предпочтительность переработки этих углей путем коксования. Сделаны выводы о необходимости всемерного расширения гаммы углей для коксования, конц-ии этого процесса на крупных коксохимич. з-дах и их размещении вблизи металлургич. з-дов как потребителей кокса и газа, улучшения качества вырабатываемого кокса, а также развития на основе жидких и газообразных продуктов коксования соответствующих отраслей хим. пром-сти. К. З.

30070. **Химическая переработка угля, сырой нефти и природного газа в Чехословакии. Штепина Воцлав**, Чехосл. тяж. пром-сть, 1957, № 9, 15—20

Развитие химич. переработки угля, нефти и природного газа в Чехословакии после освобождения и национализации обеспечивается естественными ресурсами страны. Значительные запасы бурого (3 млрд. *т*) и каменного (5 млрд. *т*) углей, природного газа (10 млрд. $м^3$) и возможность импортировать нефть из СССР и стран Народной Демократии позволяют в ближайшее время заметно увеличить объем и ассортимент вырабатываемых химич. продуктов. У. Андрес

30071. **Роль химической переработки угля в экономике Франции. Шо** (La carbochimie dans l'économie française. Chaux R.), Mines, 1957, **12**, № 3, 201—204 (франц.)

Обзор применения различных продуктов, получающихся при переработке угля в ряде отраслей пром-сти, в строительстве, сельском х-ве и т. д.

М. Пасманик

30072. **Экономическая эффективность комбинирования черной металлургии с коксохимической промышленностью. Улицкий Л. И.**, Научн. тр. Моск. экон. ин-та, 1957, вып. 4, 42—70

Комбинирование коксохим. пром-сти с черной металлургией дает значительную экономию капитальных затрат и издержек произ-ва в обоих отраслях, а также способствует перемещению все большей доли коксохим. пром-сти на Восток, в районы с более обеспеченной сырьевой базой. М. Пасманик

30073. **Угольные ресурсы и химическая промышленность на базе угольного сырья в Хоккайдо. Такэя** (Takeya Gen), Кору тару, Coal Tar, 1956, **8**, № 11, 28—33 (японск.)

Обзор. А. Н.

30074. **Конференция в Сток Орчард (Англия) по применению методов химической технологии в угольной промышленности, состоявшаяся в июне 1956 г. Предварительное окисление угля. Буайе. Окисление угля в псевдоожиженном состоянии. Дженкинс. Горячее прессование углей. Грегори. Опыты полукоксования углей в псевдоожиженном состоянии. Пейтиви, Фош. Исследование смол полукоксования в псевдоожиженном слое. Уотсон, Вильямс** (Conférence internationale sur le développement de la technologie chimique dans l'industrie charbonnière et les industries connexes. (Stoke Orchard (Cheltenbam, Grande-Bretagne) 27 et 28 juin 1956. L'oxydation menagée du charbon. Boyer A. F. L'oxydation gluidisée du charbon. Jenkins G. I. Agglomeration à chaud. Gregory D. H. Étude de la semi-carbonisation par fluidisation. Peytavy A., Foch P. L'étude des goudrons obtenus dans la carbonisation en fluidise. Watson G. H., Williams A. Fowler), Ann. mines Belgique, 1956, № 6, 907—908, 908—912, 913—916; 1957, № 1, 25—32, 32—40; № 2, 154—167 (франц.)

Сообщение о работе конференции и доклады на ней. И. Б.

30075. **Адсорбция паров соляной кислоты и метиламина окисленными углями и гуминовыми кислотами. Нанди, Кини, Лахири** (The adsorption of hydrochloric acid gas and of methylamine by oxidized coals and humic acids. Nandi S. P., Kini K. A., Lahiri A.), Fuel, 1957, **36**, № 4, 475—480 (англ.)

Изложены результаты исследования адсорбции паров соляной к-ты и металамина при 0° окисленными индийскими углями различного типа и полученными из них гуминовыми к-тами. У. Андрес

30076. **Хиноидная структура продуктов окисления битуминозных углей. Кинни, Лав** (Quinone character of oxidation products of a bituminous coal. Kinney C. R., Love D. L.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 11, 1641—1645 (англ.)

С целью изучения структуры битуминозных углей проводили полярографич. исследование продуктов их окисление азотной к-той до гуминовых к-т. Исследования проводили на капельном Hg-электроде. Полученные данные сравнивали с исследованием продуктов окисления в аналогичных условиях многоядерных хинонов. Гуминовые к-ты и продукты окисления хинонов и ароматич. соединений показали совершенно аналогичные потенциалы ионизации, что доказывает сродство структур окисленных углей и многоядерных хинонов. Показана возможность использования полярографич. метода для исследования гуминовых к-т.

Н. Лапидес

30077. **Структура водно-растворимых кислот-продуктов щелочного окисления битуминозного угля кислородом. I. Хроматографическое фракционирование. Холли, Монтгомери. II. Спектрографическое исследование метиловых эфиров. Холли, Монтгомери, Голк. III. Исследование продуктов**

декарбоксилирования. **Монтгомери, Холли, Голк** (Structures of the water-soluble acids obtained by the alkali — oxygen oxidation of bituminous coal. I. Chromatographic fractionation. Holly E. D., Montgomery R. S. II. Spectrographic studies of the methyl ester. Holly E. D., Montgomery R. S., Gohlke R. S. III. Decarboxylation studies. Montgomery R. S., Holly E. D., Gohlke R. S.), Fuel, 1956, 35, № 6, 49—55, 56—59, 60—65 (англ.)

Уголь окисляли O_2 в водно-щел. суспензии при 270° и давл. 63 *ат*. К-ты после подкисления экстрагировали метилэтилкетоном. Выход ~ 50% на С угля. Хроматографированием на силикагеле выделены одно- и двуосновные к-ты с бензольными и конденсированными циклами и алифатич. боковыми цепями. Около 39% к-т идентифицировано в виде метиловых эфиров, полученных нагреванием к-т с CH_3OH в р-ре этилендихлорида с добавкой H_2SO_4. Найдены к-ты: бензолтетракарбоновая, тримеллитовая, фталевые, нафтойная и др. Декарбоксилированием к-т (100 *г*) нагреванием с безводн. $CuSO_4$ (35 *г*) и хинолином (330 *г*) при 240° в течение 4 час. получена смесь углеводородов, среди которых масспектрографически идентифицированы бензол и его гомологи, нафталин, метилнафталин, дифенил, индан, фенантрен, атрацен и др.
атрацен и др. Е. Мильвицкая

30078. **Электрические свойства прибалтийских горючих сланцев. Бродская Б. Х.** ENSV Teaduste Akaq. Toimetised. Tehn. ja füüs.-matem. teaduste seer.; Изв. АН ЭстССР. Сер. техн. и физ.-матем. н., 1957, 6, № 2, 157—169 (рез. эст., англ.)

Излагаются результаты исследований по установлению основных электротехнич. характеристик сланца и перемежающихся с ним пород, а также зависимости этих характеристик от содержания в сланце основных компонентов органич. в-ва, минер. массы и влаги. Н. Гаврилов

30079. **Действие перекиси водорода на различные виды торфа. Драгунов С. С., Грузинова Е. В.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та торф. пром-сти, 1957, вып. 15, 91—100

При действии H_2O_2 на виды низинного торфа наблюдалось интенсивное окисление с разогреванием. С верховыми видами торфа, за некоторым исключением, разогревания не происходило. Разогревание объяснено каталитич. воздействием Fe, содержащегося в торфе. Б. Энглин

30080. **Устройство для дистанционного определения уровня шихты в хранилищах. Чалый Г. Я.**, Кокс и химия, 1957, № 8, 12—14

Устройство состоит из датчика спец. конструкции, емкостно-измерительного моста, магнитного или электронного усилителя и вольтметра, отградуированного в долях заполнения хранилища. Приведены схемы и дано описание датчика, применяемого для сыпучих материалов, обладающих электропроводностью. М. Пасманик

30081. **Подготовка твердых топлив. Бирбрауэр** (Preparation of solid fuels. Bierbrauer E.), Gas J., 1956, 287, № 4852, 94—98 (англ.)

Доклад на 5-м Международном энергетическом конгрессе в Вене. Рассмотрены принципы и методы международной классификации углей и опыт ее применения в разных районах. Определены задачи, стоящие перед обогащением углей в связи с изменениями в организации и технике их добычи. Обсуждаются сравнительные достоинства и недостатки различных методов обогащения угля и перспективы в этой области. Отмечается все более широкое использование обогащения в тяжелых средах и флотации мелочи, применение сушки и брикетирования углей, а также возможное распространение первичного, подземного обогащения крупных классов угля. А. Шахов

30082. **Рациональное измельчение угля для коксования. Казишин** (Racjonalny przemiał węgla do koksowania. Kaziszyn Irena), Koks, smoła, gaz, 1957, 2, № 4, 138—143 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Отмечая, что одним из условий получения высококачеств. металлургич. кокса из слабококсующихся углей является их надлежащее селективное дробление, автор рассматривает методы оценки степени дробления углей и осуществление этого процесса на практике. Дан краткий обзор действующих углеподготовительных цехов и аппаратуры польских коксогазовых з-дов и намечены мероприятия по их рационализации. К. З.

30083. **Упрочнение торфа как часть проблемы управления свойствами его в залежи. Курдюмов С. В.**, Тр. Укр. н.-и. ин-та местн. и топливн. пром-сти, 1956, вып. 10, 76—97

Изучены условия торфообразования на территории УССР при соответствующем гидрохим. режиме питания залежей. Показана зависимость прочности торфяного кирпича от степени дисперсности торфяной массы, зависящей от коагулирующей способности питающих вод (содержания в них ионов Ca, Mg и Fe). Проведены опыты пептизации торфяной массы р-рами NaCl различной конц-ии, показавшие возможность увеличения степени дисперсности ~ вдвое при расходе 4 *кг* NaCl на 1 *т* воздушно-сухого торфа. Н. Гаврилов

30084. **Обогащение угля. Чармбери** (Preparing coal for industry. Charmbury H. B.), Coal Utiliz., 1957, 11, № 7, 14—17 (англ.)

Обзор методов и механизмов, применяемых для обработки угля с целью повышения его качества при использовании в пром-сти. Кратко рассмотрены основные способы сортировки, породоотборки углей и методы их обогащения с помощью отсадочных машин, путем разделения в тяжелых средах, а также с применением пневматич. сепарации, гидротаторов и гидроклассификаторов; даны сведения по обезвоживанию и сушке продуктов обогащения. Сделан примерный экономич. расчет выгодности обогащения угля. А. Шахов

30085. **Магнитная регенерация магнетитовой суспензии при обогащении углей крупных классов. Циперович М. В.**, Кокс и химия, 1957, № 9, 8—14

На полупромышленной установке исследовалась регенерация магнетитовой суспензии крупностью 90,4% класса ∠ 44 μ при обогащении угля крупностью 60—14 и 60—6 *мм*. В процессе регенерации суспензия намагничивалась, размагничивалась и разделялась на магнитном сепараторе. Потери магнетита, по данным автора, доходили до 6 *кг/т*, но в среднем составляли 1,4 *кг/т*. У. Андерс

30086. **Исследование работы пневматических сепараторов УШ-3 и отсадочных машин ПОМ-1 на углеобогатительных фабриках Кузбасса. Григорьев М. Ю., Бородулин В. А.**, Научн. тр. по вопр. переработки и качества углей. Кузнецк. н-и угольн. ин-т, 1957, сб. 4, 86—98

Приведены типичная схема пневматич. обогатительной ф-ки, оборудованной сепараторами УШ-3 и отсадочными машинами ПОМ-1, а также результаты обогащения углей легкой, средней и трудной обогатимости. Показано, что на сепараторах наиболее эффективно обогащаются крупные классы угля 13—25 и 25—50 *мм*, а в отсадочных машинах лучше обогащаются мелкие классы угля 3—6 и 6—13 *мм*. Эффективность обогащения более мелких классов угля в этих машинах резко снижается. Предложена измененная технологич.

схема обогащения, по которой при том же кол-ве операций концентрат получается более чистым за счет переобогащения мелких классов, а производительность ф-ки может быть несколько увеличена без дополнительного оборудования. Б. Мокршанский

30087. **Обогащение углей в Чехословакии. Абрахам** (Stadiul preparării cărbunilor în Republica Cehoslovacă. Abraham L.), Rev. minelor, 1957, 8, № 6, 257—265, 253—254 (рум.; рез. русск., англ., франц., нем.)

В отчете автора о посещении им углеобогатительных ф-к Чехословакии особое внимание уделяется обогащению в тяжелых суспензиях, причем указывается, что этот процесс характеризуется высокими экономич. показателями. Дается краткая характеристика чехословацкой углеобогатительной пром-сти. У. Андрес

30088. **Центральная обогатительная фабрика Мэнверс Майн (Англия).**— (Manvers Main central coal — preparation plant.—), Colliery Engng, 1957, 34, № 404, 399—409 (англ.)

Фабрика управляется из диспетчерского пункта снабженного мнемосхемой. Класс 203—51 *мм* обогащается в тяжелых суспензиях по системе Барвойс, класс 51-0 *мм* — в отсадочных машинах системы Акко, шлам обогащается на флотационных машинах. Суспензия приготовляется из хвостов флотации, сгущенных в гидроциклонах. У. Андрес

30089. **Пульпомер. Мелик-Гайказян В. И., Бойченко А. А., Пилясов Ф. Л., Мороз А. П.**, Кокс и химия, 1957, № 6, 12—13

Для определения расхода пульпы, поступающей на флотомашину, предложен пульпомер непрерывного действия в виде пластины, опущенной в верхние слои потока, текущего по желобу треугольного сечения; пластина связана со стрелкой, указывающей расход пульпы в *м³/час*. Такой пульпомер установлен на углеобогатительной ф-ке Горловского коксохимич. з-да. У. Андрес

30090. **Современное состояние и перспективы коксогазовой промышленности Японии. Симмура** (Shimmura Tadaji), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 1, 1—4 (японск.)

Обзор. Библ. 11 назв. А. Н.

30091. **Коксование трамбованных шихт. Мирошниченко А. М., Сенниченко С. Е., Сапожников Я. Ю.**, Кокс и химия, 1957, № 8, 10—12

Трамбование шихты, применяющееся в случае большого процентного содержания слабоспекающихся, малометаморфизованных углей, при работе с хорошо спекающимися углями ухудшает качество кокса. В связи со строительством коксохим. з-дов в районах, не располагающих запасами хорошо спекающихся углей, проведены опыты коксования трамбованных шихт в производственном масштабе. Показано, что трамбование улучшает качество кокса, однако при участии длиннопламенных углей все показатели ниже чем при испытании кокса из типовой шихты донецких углей. М. Пасманик

30092. **Кокс из некоксующихся углей. Часть III. Влияние добавок железной руды. Барбу, Нистор, Штефэнеску** (Cocs din cărbuni nococsificabili (III) influenţa introducerii în reţetă a minereului de fier. Barbu I., Nistor Narcissa, Stefănescu I.), Rev. minelor, 1956, 7, № 6, 278—281 (рум.; рез. русск., нем.)

По материалам опубликованных работ рассматривается возможность выработки коксобрикетов из некоксующихся углей с добавкой окислов Fe (железной руды и доменной пыли). Часть II, см. РЖХим, 1957, 72450. К. З.

30093. **Грохочение кокса. Коновер** (Coke screening. Conover A. E.), Blast Furnace and Steel Plant, 1955, 43, № 11, 1265—1266 (англ.)

Приведены общие соображения по теоретич. основам грохочения применительно к рассеву кокса. В зависимости от интенсивности встряхивания сита (С) и толщины слоя крупные куски сегрегируют на поверхность, а мелочь перемещается к основанию. При высоком содержании крупных фракций толщина слоя на С должна быть уменьшена, так как в этом случае скорость перемещения мелочи к отсеивающей поверхности понижена. Прохождение мелочи через сетку грохота (Г) зависит от наличия свободной поверхности С и скорости продвижения материалов вдоль С. Особенностями рассева кокса являются его сильное истирающее действие на сетки, небольшой вес (возможна повышенная толщина слоя), значительное содержание влаги. Даны рекомендации по выбору Г в различных условиях практики рассева кокса. При рассеве мелких фракций кокса с повышенной влажностью для устранения залипания сетки Г рекомендуется применять С с обогревом, эмалированную проволоку, а также Г с повышенной частотой вибраций. Ф. Колесанов

30094. **Анализ процесса выделения летучих продуктов из сырого коксового газа. Часть II. Первичные холодильники. Часть III. Сатуратур. Шуба** (Analiza przebiegu procesu wydzielania z gazu surowego lotnych produktów wysokotemperaturowego odgazowania węgla. Część II. Chłodnice wstępne. Część III. Sytnik. Szuba Jerzy), Koks, smola, gaz, 1956, 1, № 2, 60—67; № 4, 152—160 (польск.; рез. русск., англ.)

По данным состава коксового газа, выходящего из барильета коксовых печей (часть I см. РЖХим, 1957, 61419), а также по материалам замеров и анализов составлены материальный и тепловой балансы работы первичных водяных холодильников трубчатого типа; показана эффективность работы этих холодильников по степени конденсации (в %) водяных паров (95,2), смолы (77,5), нафталина (65), аммиака (37), сероводорода (8,9), а также по тепловому балансу. Отмечено, что при других параметрах процесса охлаждения газа найденные показатели не должны существенно отличаться от приведенных. Составлены материальный и тепловой балансы работы сатуратора коксохимич. з-да. Материальный баланс составлен в основном по аммиаку, воде и пиридиновым основаниям; по аммиаку и пиридиновым основаниям приведен сводный баланс (от коксовых печей до сатуратора включительно). К. З.

30095. **Вымывание аммиака из сырого каменноугольного газа и концентрирование аммиачной воды. Террес, Аттиг, Чертер** (Zur Kenntnis der Vorgänge bei der Ammoniakwäsche von Steinkohlenrohgas und der Ammoniakwasser-Konzentration. Terres Ernst, Attig Walter, Tscherter Fritz), Gas- und Wasserfach, 1957, 98, № 21-22, 512—516 (нем.)

Проведено определение парциального давления NH_3 над р-рами $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2SO_3$, $(NH_4)_2S$ при т-рах до 95° статич. методом. Описаны аппаратура и способ измерений по этому методу. Н. Гаврилов

30096. **Исследование свойств каменноугольной смолы для анализа и расчетов процесса ее ректификации. Поташников М. М., Коган Б. Е.**, Кокс и химия, 1957, № 4, 39—44

Для анализа процесса ректификации предлагается пользоваться экспериментально полученным графиком зависимости выхода дистиллатных фракций смолы от т-ры, а также данными о содержании индивидуальных

соединений в отдельных частях дистиллята и физ.-хим. характеристиками последних. Е. Мильвицкая

30097. Состав первичной буроугольной смолы. III. Азулены. Ланда, Ромовачек, Ромовачкова (Složení hnědouhelného nízkotepelného dehtu. 3. Azuleny. Landa Stanislav, Romováček Jiří, Romováčková Hana), Chem. listy, 1956, 50, № 12, 1964—1968 (чешск.)

Из фракции 142—147°/47 *мм*, полученной при ректификации нейтр. части среднего масла первичной буроугольной смолы перегонкой с водяным паром, извлечением 85%-ной фосфорной к-той, хроматографированием на Al_2O_3, очисткой через тринитробензолат и последующей перегонкой выделен азулен, а из фракции 159—161°/47 *мм* 2-метилазулен. Тем же способом (но без перегонки с водяным паром) получена смесь производных азулена, которая перегонкой в смеси с тридеканом, тетрадеканом и гексадеканом, извлечением из соответствующих фракций 85%-ной фосфорной к-той и далее обычным путем была разделена на 2-метилазулен, диметил- или этилазулен с неопределенным положением заместителей и другие соединения. Даны спектры перечисленных азуленов в видимой и УФ-областях. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 24187. Jan Kovář

30098. Очистка сырого бензола методом гидрирования под давлением. Стшешевская, Вишнёвский (Zagadnienie rafinacji ciśnieniowej benzolu surowego. Strzeszewska Maria, Wiszniowski Kazimierz), Koks, smoła, gaz, 1957, 2, № 3, 114—120 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Обзор методов гидрирования сырого бензола H_2 и H_2-содержащими газами под давлением с целью его очистки и получения моторного топлива или, после дистилляции, исходных продуктов для хим. переработки. Дано описание технологич. схем, приведены технологич. и экономич. показатели, с сопоставлением описываемого метода с обычным методом очистки сырого бензола конц. H_2SO_4. Библ. 8 назв. К. З.

30099. Исследование процесса очистки бензола. Ридль, Ромовачек (Kritika rafinační zkoušky benzenu (ČSN 66 2110). Riedl R., Romovácek J.), Paliva, 1957, 37, № 5, 170 (чешск.)

Приведены результаты исследования влияния т-ры (в пределах 15—45°) и числа оборотов (в пределах 210—300 об/мин) мешалки на степень очистки бензола при промывке его 96%-ной H_2SO_4 при времени промывки 5 мин. Найденные зависимости представлены в форме графиков. К. З.

30100. Термические разрушения ретортных печей.— (Distortion of carbonizing plant by heat.—), Gas J., 1955, 282, № 4794, 169—171 (англ.)

Дискуссия по докладу Дугилла, см. РЖХим, 1958, 2490.

30101. Завод по улавливанию побочных продуктов коксования.— (Byproduct plant.—), Coke and Gas, 1957, 19, № 216, 187—190 (англ.)

Дано описание з-да по улавливанию хим. продуктов из газа, получаемого от двух коксовых батарей, перерабатывающих 25 000 *т* угля в неделю. А. Зоннтаг

30102. Использование побочных продуктов газового производства в Тоттенхеме (Англия) (By-product developments at Tottenham), Gas J., 1955, **281**, № 4789, 729, 731 (англ.)

Дискуссия по вопросу извлечения из газа и использования H_2S, NH_3 и смолы (см. РЖХим, 1957, 61423). Н. Кельцев

30103. Новый коксохимический завод в Саут-Банк (Англия).— (New Dorman Long coking plant at South Bank.—), Iron and Coal Trades Rev., 1957, **174**, № 4642, 1089—1091 (англ.)

Описание крупнейшего коксохимич. з-да, располагающего 150 печами с общей недельной мощностью 25 000 *т* угля (по загрузке). Сообщены данные о конструкции и работе коксовых печей и обслуживающих их механизмов по загрузке шихты, а также по выдаче, тушению и сортировке металлургич. кокса. Даны сведения о процессах и аппаратуре для улавливания и переработки летучих продуктов коксования. А. Шахов

30104. Реконструкция коксогазового завода в Бектоне (Англия).— (Beckton medernisation nears completion. New river wall will add 3$^1/_2$ acres to works site.—), Gas J., 1957, **291**, № 4903, 31—34 (англ.)

30105. Полукоксование в псевдоожиженном слое. Ионеску, Ангел (Semicarbonizarea cărbunilor prin fluidizare. Ionescu Miti, Anghel Valeriu), Rev. minelor, 1957, 8, № 2, 98—104 (рум.; рез. русск., англ., франц., нем.)

Краткий обзор современного состояния технологии полукоксования и описание проведенных исследований, на основе которых сделано заключение о целесообразности работы на печах с псевдоожиженным слоем. Библ. 8 назв. Л. Андреев

30106. Исследования оснований буроугольной смолы. III. О составе оснований легкого масла, в частности, наличии этилпиридинов. Науман, Лейбниц (Zur Kenntnis der Basen des Braunkohlenteeres. III. Über die Inhaltstoffe der Leichtölbasen, insbesondere über das Vorkommen von Äthylpyridinen. Naumann K., Leibnitz E.), J. prakt. Chem., 1956, 4, № 1-2, 43—68 (нем.)

Методом противоточной дистилляции выделены узкие фракции, в которых дробным осаждением $HgCl_2$ идентифицированы α-, β- и γ-этилпиридины, до сих пор не известные в буроугольной смоле. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 52169 В. Загребельная

30107. Очистка кислых фракций низкотемпературного каменноугольного дегтя с применением ионнообменных смол. Депп, Ньюэрт (Refining low temperature tar acids with ion exchange resins. Depp E. A., Neuworth M. B.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 2, 182—185 (англ.)

Примесь следов масляной к-ты (I) обусловливает запах кислых фракций дегтя. На искусств. смеси фенол-I-основания дегтя в р-ре метанола иселедована очистка фенола от I и оснований с помощью ионообменных смол и показана возможность достижения высокой степени очистки (содержание I 0,05%; пиридина 0,1%). А. Зоннтаг

30108. Исследование влияния катализаторов на выход первичной смолы при сухой перегонке торфа. Хидашели А. Н., Тр. Груз. политехн. ин-т, 1957, № 5, (53), 81—94

При полукоксовании в алюминиевой реторте двух образцов грузинских торфов различной степени разложения с применением катализаторов обнаружено, что добавка 4% NaCl дает максим. выход смолы, введение NaOH и KOH несколько снижают выход смолы и значительно повышают выход газов, а добавка Na_2CO_3 практически не влияет на выходы продуктов полукоксования. Н. Гаврилов

30109. Печи периодического действия и туннельные печи.— (Heating batch type and tunnel kilns.—), Refractories J., 1957, **33**, № 2, 70—72 (англ.)

Описана газогенераторная станция, состоящая из 2 генераторов для получения смешанного газа общей производительностью 50 *т* в сутки; производительность каждого генератора может быть доведена до 40 *т* в сутки при использовании неспекающихся углей размером зерна 20—35 *мм*. Получаемый газ с теплотворностью 1450 *ккал/нм*^{3} используются для отопления печей периодич. действия и туннельных печей для обжига керамич. изделий и огнеупоров. Н. Лапидес

30110. **Окислительная деструкция керогена кукерсита.** Фомина А. С., Побуль Л. Я., Изв. АН Эст. ССР, 1954, 4, № 1, 48—56

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 35292.

30111. **О групповом и индивидуальном составе средней генераторной смолы эстонского горючего сланца.** Эйзен О. Г., Арро И. Х., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 11, 39—43

Средняя смола генераторов комбината Кохтла Ярве после обесфеноливания 10%-ным р-ром NaOH поступала на дистилляцию под вакуумом на 10—20-градусные фракции, после чего определялся групповой и индивидуальный состав. Показано, что с повышением т-ры кипения фракций содержание в них парафиновых и нафтеновых углеводородов резко снижается и доходит до ~0 во фракциях с т. кип. > 400°, а содержание олефинов снижается с 23 до 0,9%; содержание ароматич. углеводородов мало изменяется в различных фракциях. Содержание кислородных соединений сильно возрастает с повышением т-ры кипения фракций и достигает значений > 60%. Повторным хроматографич. разделением выделены бензольные соединения и углеводороды с конденсированными кольцами. Полученные в результате разгонки в вакуумной ректификационной колонне фракции очищались и исследовались по УФ-спектрам, в результате чего идентифицированы: флуорен, антрацен, фенантрен, 2-метилантрацен, пирен и бензо-β-нафтол-2-3-α-фуран. А. Шахов

30112. **Переработка газогенераторной смолы прибалтийских горючих сланцев на моторное топливо, химические продукты и газ.** Дьякова М. К., Вольэнштейн А. Б., Советова Л. С., Алекси Е. А., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 4, 28—38

Предложены схемы переработки смолы, включающие разгонку ее, крекинг тяжелых остатков экстракцию метанолом и гидрогенизационную очистку. Г. Марголина

30113. **Предварительные испытания экстракции фушунской сланцевой смолы жидкой двуокисью серы и водным раствором метилового спирта.** Чжу Хун, Е Цзу-хэн (Chu Hung, Yeh Tsu-bane), Жаньляо сюэбао, Acta focalia sinica, 1956, 1, № 1, 64 (кит.)

Предложен метод селективной экстракции фушунского сланцевого сырого масла с применением в качестве селективных растворителей жидкой SO_2 и 85% водн. р-ра CH_3OH, которые применяются последовательно. В результате процесса сланцевое сырое масло разделяется на 3 части: 1) экстрагированное жидкой SO_2 масло, в составе которого главное место занимают парафины и циклопарафины. Данное масло может применяться в качестве осветительного масла или дизельного топлива. Выход его 60%; 2) извлеченное CH_3OH масло, в основном состоящее из ароматич. углеводородов и олефинов. Выход его ~20%; 3) часть, в основном, состоящая из кислых в-в и оснований, выход ее ~18%. Приведены данные характеризующие вышеуказанные масла, и схема аппарата. А. Зоннтаг

30114. **Газификация твердых топлив для прямого получения конвертированного газа.** Федосеев С. Д., Агушевич И. З., Певзнер И. Д., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 25, 127—132

Исследованием газификации буроугольного и сланцевого полукоксов на перегретом водяном паре в качестве реагента и теплоносителя установлена возможность получения газа с содержанием CO < 4%, который может служить сырьем для получения технич. H_2 без последующей конверсии CO. Изучено влияние т-ры на р-цию взаимодействия водяного пара с углеродом топлива в интервале т-р 600—900°. Средний состав газа (%): CO_2 29; CO 2,5; CH_4 1,5, H_2 67. С повышением т-ры скорость процесса и степень разложения водяного пара возрастают. Изучено влияние скорости подачи водяного пара на процессе газификации. В условиях опытов увеличение скорости дутья оказывало влияние на повышение выхода газа и на температурный режим. В. Загребельная

30115. **Газификация каменного угля под давлением.** Тэруи, Кагаку когё. Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 6, 2—7 (японск.)

30116. **Экономика получения низкокалорийного газа.** Вагенер (Gedanken zur Wirtschaftlichkeit der Schwachkaserzeugung. Wagener Dietrich), Erdol und Kohle, 1957, 10, № 8, 513—515 (нем.)

Рассматриваются вопросы экономики получения низкокалорийного газа при различных вариантах сопряженного метода. Приводится сравнение стоимости газа, полученного по разным вариантам. Б. Энглин

30117. **Подземная газификация угля в СССР.**— (Podziemne zgarozowanie węgla w ZSRR.—), Wiadow, górnicza, 1955, 6, № 7/8, 215—219 (польск.)

См. РЖХим, 1957, 16588.

30118. **Применение стехиометрического анализа к условиям подземной газификации топлива.** Дерман Б. М., Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, 1957, 7, 66—74

Изложены принципы стехиометрич. анализа и дана обработка результатов опытов подземной газификации угля на Подмосковной станции. В. Загребельная

30119. **Влияние влаги на процесс подземной газификации углей.** Бруштейн Н. З., Загребельная В. С., Подземн. газификация углей, 1957, № 3, 33—38

В отличие от газификации в наземных генераторах при подземной газификации происходит нагревание и испарение влаги топлива и нагревание окружающих пород, что вызывает ухудшение условий для р-ции восстановления CO_2. Для образования газа любого состава при подземной газификации подмосковного бурого угля влаги угля вполне достаточно. Фактич. влажность газа определялась методом конденсации, расчетная — по содержанию влаги топлива и в соответствии с составом газа. Разница между расчетной и фактич. значениями влажности показывает кол-во испаренной приточной влаги; последняя только ухудшает тепловой режим газогенератора. Доказывается неправильность утверждения, что газ Подмосковной станции «Подземгаз» достигает наибольшей теплотворности при влажности 180—200 *г/нм³*. В. Загребельная

30120. **Газотранспортные сети в северо-западных районах Франции.**— (L'interconnexion gaz dans le bassin minier du Nord et du Pas-de-Calais.—), Mines, 1957, 12, № 3, 219—221 (франц.)

Даются краткие сведения по дислокации газопроводов в северо-западных р-нах Франции, характеристике и взаимосвязи этих газопроводов, а также по характеру транспортируемых по ним газов. Приведена карта газовой сети. К. З.

30121. **Регенерация уплотнительного масла для сухих газгольдеров.** Одегнал, Хауэр (Regenerace těsnicího oleje pro suche plynojemy. Odehnal S., Hauer J.), Paliva, 1957, 37, № 9, 306—309 (чешск.; рез. нем., русск.)

Описана технологич. схема установки, сооруженной у сухого газгольдера системы М. А. N. в Кладно (Чехословакия) для непрерывной регенерации (освобождения от воды и бензола) уплотнительного масла, стекающего из газгольдера. Установка отличается усовершенствованиями по сравнению с аналогичными установками в ФРГ и Англии, в частности применением вакуума (80 *мм* водн. ст.); даны производственные показатели работы установки. К. З.

30122. **О газификации отходов лесозаготовок с целью получения газа повышенной теплотворности. Марченко П. Ф.**, Научно-техн. информ. Моск. лесотехн. ин-т, 1956, № 21 37—57

30123. **Экстракция лигнита растворителями и пиролиз экстрактов. Франк, Кроули, Элдер** (Solvent extraction of lignite and carbonization of lignite extracts. Franke N. W., Crowley E. I., Elder H. J.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 9, Part 1, 1402—1408 (англ.)

Исследована возможность снижения расхода H_2 при ожижении угля. Образцы лигнитов (влажность 28—39; зольность 7—11; летучие 25—31; кокс 24—28%) с помолом 80 меш. нагревали в автоклаве в течение 45 мин. при 360—440° с донорами H_2 (тетралин, декалин и др.), а также с крезолом, нафталином и другими ароматич. соединениями. Экстракты подвергали пиролизу при т-рах до 650—700°. В ряде опытов экстракцию вели под давл. H_2 35—70 *ат*. Экстракты при гидрогенизации с Ni-катализатором давали выход дистиллята 25—50% на органич. часть, вместо 10% при пиролизе. При экстрагировании лигнитов с донорами H_2 наблюдалось обогащение экстрактов водородом. Ю. Вендельштейн

30124. **Равномерная газификация искусственного графита двуокисью углерода при 1100°. Питерсон** (Uniform gasification of artificial graphite with carbon dioxide at 1100 C. Petersen E. E.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 8, 1630—1634 (англ.)

См. также РЖХим, 1957, 35336.

30125. **Изучение газовых пламен во Франции. Гуффе** (La deuxième journée d'étude sur les flammes. Gouffé A.), J. usines gaz, 1956, **80**, № 1, 19—22 (франц.)

Рефераты докладов по исследованиям газовых пламен, представленных на втором заседании Комитета по изучению пламен в Париже. К. З.

30126. **Метод технологического расчета и проектирования аппаратуры для очистки генераторного газа. Вайнлих** (Methoda technologických výpočtů a postup při projektování čistírny generátorového plynu. Vajnlich J.), Paliva, 1957, **37**, № 10, 340—347 (чешск.)

Рассмотрен пример технико-экономич. обоснования выбора нестандартной технологич. схемы очистки газа на газогенераторной станции с предельной производительностью 1 140 000 *нм*³ газа в сутки, работающей на северо-чешском буром угле. Газ с т-рой 110° проходит параллельно включенные электрофильтры 1-й ступени очистки, затем трубчатые водяные холодильники и, наконец, электрофильтры 2-й ступени, после чего газ подается к печам. Даны проектные расчеты электрофильтров и холодильников а также выходов смолы и проч., с проектными данными по сборникам, фильтрам и коммуникациям, также калькуляция вырабатываемых продуктов. К. З.

30127. **Характер микроявлений горения твердого топлива. Кнорре Г. Ф.**, Теплоэнергетика, 1957, № 11, 52—59, 2 (рез англ.)

Описываются характерные микроявления при газификации и горении частиц твердого топлива и дается их качеств. трактовка. Резюме автора

30128. **Лабораторное исследование процесса сгорания пылевидных топлив в слое. Новак** (Laboratorní výzkum pochodu hoření ve vrstvě prachových paliv. Novák J.), Sbírka prací výzkumn. úst., 1957, A9, № 27-29, 3—83 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

На лабор. установке исследовался процесс сжигания пылевидного топлива на цепных решетках различного типа; устанавливался тип колосниковой решетки, обеспечивающий при нормальной производительности ее на 1 *м*² площади получение высоких к. п. д. и тепловой напряженности. Определено оптимальное соотношение буроугольной пыли и мостецкого полукокса для получения высоких к. п. д. Спец. исследовался вопрос увлажнения топлива и определялась оптим. его влажность при сжигании. У. Андрес

30129. **К вопросу теории отбора проб угля. Томлинсон** (A note on coal sampling theories. Tomlinson R. C.), Fuel, 1957, **36**, № 4, 442—446 (англ.)

Дается вывод теоретич. ф-лы для определения веса пробы угля в зависимости от зольности и крупности частиц. У. Андрес

30130. **Исследование изменения микроструктуры углей при термическом воздействии. Аммосов И. И., Аммосова Я. М.**, Кокс и химия, 1957, № 5, 9—17

Витриниты углей от длиннопламенных до коксовых, находящихся на стадии метаморфизма I_2, II_2, III_2 и IV_2, при нагревании изменяют микроструктуру с образованием пор; начало этого изменения может служить показателем перехода угля в пластич. состояние. В процессе формирования кокса установлено три стадии пористых структур, зависящих от изменений пластич. состояния угля. Выражением особенностей пластич. состояния являются размеры, форма и толщина стенок пор. На различных стадиях метаморфизма начало изменения микроструктуры витринита, изменение пластич. состояния и период интенсивного выделения летучих в-в неодинаковы. М. Пасманик

30131. **Полярографическое определение магния в угольных золах. Кесслер, Дочкалова** (Příspěvek k polarografickému stanovení horčíku v uhelných popelech. Kessler Ferdinand M., Dočkalova Libuse), Sbírka prací výzkumn. úst., 1957, A8, № 17-26, 214—223 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Разработан метод косвенного полярографич. определения Mg в щел. среде при помощи Zn и оксихинолина; образование Mg-хинолата протекает количественно. Предлагаемый метод имеет преимущества перед обычным весовым методом, так как отпадают процедуры осаждения, фильтрации и прокаливания Mg-фосфата. А. Шахов

30132 П. **Способ просеивания влажных мелкозернистых материалов, например угольной мелочи** (Verfaren zur Sieben feuchten, feinkörnigen Gutes, wie Rohfeinkohle und Feinkohle) [Elektro-Physik Aachen G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 946611, 2.08.53

Для просеивания применяют сито из намагниченного материала. Сито и просеиваемый продукт подвергают воздействию переменных электромагнитных полей с частотой 200—20000 *гц*, причем частоту выбирают соответственно резонансу отсеиваемых частиц наибольшего размера в поле, образованном силами земного притяжения. М. Пасманик

30133 П. **Установка для карбонизации углеродистых материалов. Браун** (Plant for the carbonization of carbonaceous materials. Brown J. A.) [National Carbonising Co., Ltd]. Англ. пат. 739717, 2.11.55

Патентуется вертикальная реторта (по англ. пат. 469607) для каборнизации с внутренним обогревом газовоздушной смесью, решетка (Р) которой, выполненная из жаростойкой стали, состоит из плоской кольцевой части по периферии Р и пиримидальной части, представляющей собой ряд панелей с загнутыми бортами и прорезями между ними для прохода газа. Во время процесса карбонизации Р закреплена к выступу на стенке реторты с помощью зажимов винтового типа; по окончании процесса Р опускается с помощью гидравлич. привода и кокс ссыпается по желобу на транспортер. Перед входом в реторту газ проходит гидрозатвор. Предусматривается возможность отсут-

ствия плоской кольцевой части Р; Р может быть изготовлена из конич. каркаса, покрытого огнеупорным материалом, с вершиной из жароупорной стали. Р занимает $^3/_{16}$ объема реторты. Дан эскиз. Н. Лапидес

30134 П. **Способ алкилирования и гидроочистки бензольных углеводородов. Хольт** (Verfahren zum Alkylieren und hydrierenden Raffinieren von Benzolkohlenwasserstoffen. Holt Herbord von) [Fa. Carl Still]. Пат. ФРГ 954692, 20.12.56

Для алкилирования и гидроочистки используют газы, содержащие H_2 и непредельные углеводорода C_3—C_4. Смесь из бензольных углеводородов и газа, содержащего пропилен и бутилен и H_2, вначале подвергается алкилированию над фосфорной к-той, а затем гидрогенизации над обычным катализатором при 400—420° и давл. 35 *ат*. Н. Гаврилов

30135 П. **Способ разделения фенолов и оснований. Ньюэрт** (Separation of tar acids and tar bases. Neuworth Martin B.) [Pittsburgh Consolidation Coal Co.]. Пат. США 2766297, 9.10.56

Способ разделения фенолов (Ф) и оснований (О) заключается в контактировании смеси их в жидкой фазе с синтетич. алюмосиликатным катализатором крекинга, содержащим 1—50 (1—20) Al_2O_3 и 99—50 (99—80) вес. % SiO_2. Смесь Ф и О перед обработкой растворяют в полярных органич. р-рителях, напр. метиловом, этиловом или пропиловом спиртах, ацетоне или метилэтилкетоне. О адсорбируются на катализаторе. Регенерация катализатора производится: 1) пропуском через него р-ра H_2SO_4 в указанных р-рителях, разбавленных водой, 2) сжиганием отложений на катализаторе с воздухом при 480—650°. В. Кельцев

30136 П. **Конверсия низкотемпературной смолы в высокотемпературную смолу в камерах коксовых печей. Беккер** (Low temperature tar conversion to high temperature tar in high temperature coking chambers. Becker Joseph) [Koppers Co., Inc.]. Пат. США 2756198, 24.07.56

Предложен способ использования смолы низкотемпературного коксования (СНК) и полукокса в качестве добавок к шихте высокотемпературного коксования (при т-ре > 800°) с целью увеличения выработки более ценной коксовой смолы. Если к коксовой шихте добавляется только СНК, то кол-во ее составляет 1—10 вес. %, если же добавляется СНК и полукокс, то их суммарное кол-во может достигать 10—30%; при коксовании таких смесей в горизонтальных, вертикальных или наклонных коксовых печах периодич. или непрерывного действия выработка смолы значительно увеличивается, без существенного увеличения выпуска кокса. Приведены схемы. В. Кельцев

30137 П. **Способ отверждения пеков и битумов, особенно буроугольных пеков. Трёбс, Хервиг, Порциг** (Verfahren zum Härten von Pechen und Bitumen, insbesondere Braunkohlenteerpechen. Tröbs Heinrich, Heerwig Heinz, Porzig Werner). Пат. ГДР 12641, 8.02.57

Предложен способ повышения т-ры размягчения пеков и битумов, в особенности буроугольных пеков, продувкой воздухом и отгонкой летучих в-в, с применением активирующих добавок к пеку или воздуху, отличающийся тем, что продувка воздухом и отгонка летучих в-в происходят одновременно; при этом из наполненного пеком куба, куда поступает продувочный воздух, непрерывно отводится поток пека и подается в установку дистилляции, предпочтительно представляющую собой вращающуюся трубчатую печь с внутренним обогревом; из печи отвержденный пек снова возвращается в куб. Процесс можно вести так, что свежий пек непрерывно закачивается в циркуляционную систему через вращающуюся трубчатую печь, а обработанный пек непрерывно отбирается из куба. Пример. В куб. загружено 40 *т* буроугольного пека с т. размягч. 40° и через него при т-ре 250° пропускают 20 *м³/мин* воздуха. Из куба насосом забирается 5 *т/час* пека, который пропускают через трубчатую печь и снова возвращают в куб. Такой обработкой в течение 12 час. получают 30 *т* пека с т. размягч. 80°; при обычно применяемой обработке потребовалось бы 40—30 час. Приведена схема. В. Кельцев

30138 П. **Способ повышения выхода и улучшения качества парафинов из сланцевых смол полукоксования. Любен** (Verfahren zur Steigerung der Ausbeute und Verbesserung der Qualität von Schieferöl-Schwelparaffinen. Lüben Robert) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 935080, 10.11.55

В развитие процесса, заявленного по пат. ФРГ 925059 (РЖХим, 1957, 31999), для улучшения запаха бензина предложено окислять органич. S-соединения с помощью воздуха, O_2 или других окислителей. В качестве катализаторов окисления вместо угля или наряду с ним применяют Pt- или Pd-чернь. Образующиеся при этом соединения, в частности дисульфиды, постадийно удаляют из угля, для чего может быть применен NaOH или другое основание. Выделенные S-соединения отделяют от щел. р-ра механич., химич. или термич. путем. Процесс можно вести непрерывно. Е. Покровская

30139 П. **Способ и аппаратура для конверсии газообразных топлив, применимые также для газификации жидких топлив** (Appareil et procédé de conversion des combustibles gazeux, utilisables pour la gazéification des combustibles liquides) [Cie Générale de Construction de Fours et M. Jean Gilly]. Франц. пат. 1115753, 30.04.56

Способ и аппаратура для произ-ва промышленных горючих газов путем конверсии или газификации топлив, начиная с газообразных или жидких углеводородов и аналогичных материалов, отличающиеся тем, что процесс ведется в двух, соединенных в один блок, предпочтительно размещенных концентрически, камер, из коих одна (1 К) обогревается снаружи, а вторая (2 К) изнутри; газы из обеих камер, до их выхода из аппарата, смешиваются и проходят слой катализатора для завершения конверсии; при концентрич. размещении 2 К располагается внутри и передает часть своего тепла окружающей ее 1 К, которая дополнительно обогревается нагревателями, установленными в слое катализатора. Нагреватели могут представлять собой электросопротивления, защищенные непроницаемыми футлярами, или коаксиально расположенные трубки, из коих одна на одном конце заглушена (напр., огнестойким металлом), а вторая (внутренняя), в которой осуществляется процесс горения, изготовляется из огнестойкого, пористого материала; циркулирующие продукты горения направляются во внутренней трубке сверху вниз, а в наружной — снизу вверх. Часть 1 К может быть отделена и газ из нее направлен в 2 К. Установка обеспечена распределительными устройствами и задвижками, позволяющими направлять регулируемые потоки в соответствующие части 1 К и 2 К. Установка может быть рассчитана на одновременную переработку нескольких видов газообразных или жидких топлив; ее можно снабдить теплообменниками для использования тепла отходящих газов и дымовых газов для получения перегретого водяного пара и подогрева направляемых в процесс потоков. Даны схемы. К. З.

30140 П. **Производство синтез-газа. Арнольд** (Production of synthesis gas. Arnold John Henry) [Hydrocarbon Research, Inc.]. Пат. США 2752232, 26.06.56

Предложен способ получения синтез-газа, состоящего из CO и H_2, путем неполного сжигания газообразных углеводородов (ГУ) с O_2-содержащим газом. В реакционную зону вводят множество чередующихся потоков ГУ и газа-окислителя, расположенных так, что каждый поток ГУ находится между двумя потоками окисляющего газа; все эти потоки окружены в конце потоком синтез-газа. Даны схемы движения потоков. М. Павловский

30141 П. Способ выделения и переработки сернистых и азотистых соединений из газов сухой перегонки или гидрогенизации угля (Procédé pour fabriquer des produits de substitution du méthane, contenant du soufre ou de l'azote, à partir de gaz provenant de la distillation sèche ou de l'hydrogénation de la houille) [Dr. C. Otto et Comp. G. m. b. H.]. Франц. пат. 1117659, 25.05.56

Способ выделения и переработки S- и (или) N-соединений из искусств. горючих газов заключается в улавливании оснований и (или) к-т в газообразном состоянии с помощью селективных абсорбентов, напр. водн. р-ров аммиака, фенола, щел. солей аминокислот, после чего производится селективная отгонка абсорбированных в-в для получения в газообразном состоянии к-т, напр. H_2S и (или) CO_2 без NH_3, с одной стороны, газообразного NH_3 без к-т, с другой стороны. Затем осуществляется синтез мочевины (М) и (или) тиомочевины (ТМ) при нормальном или слегка повышенном давлении: в результате р-ции между газообразными к-тами получается COS, которая с NH_3 дает М и (или) ТМ. Газообразные к-ты могут быть переработаны обычным способом с помощью водн. р-ров Са-цианамида в ТМ. NH_3 может быть переработан обычным способом с помощью Са-цианамида или цианамида, полученного в процессе, в гуанидин или в меламин. К. З.

30142 П. Метод и аппарат для измерения степени окисления угля (Method and apparatus for measuring the degree of oxidation of coal). Англ. пат. 733000, 6.07.55

Для определения степени окисленности угольной пыли, которая связана с ее электрич. свойствами, предлагается аппарат, представляющий собой 2 коаксильных металлич. цилиндра, из которых внутренний цилиндр вращается, а внешний неподвижен. Угольная пыль сбрасывается через питатель на внутренний барабан, на котором возникает заряд электростатич. электричества. По величине заряда оценивается окисленность угля. Путем измерения заряда можно контролировать т-ру окисления, скорость воздушного или угольного потоков и др. У. Андрес

См. также: Происхождение твердых горючих ископаемых 28288, 28289. Состав и свойства твердых горючих ископаемых 28292, 28306. К.-и. п. на углеперерабатывающих установках 29133. Анализ твердого топлива 28434, 28480

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ И РАКЕТНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редакторы *И. М. Руденская, М. О. Хайкин*

30143. Вопросы терминологии в нефтеперерабатывающей промышленности. Орнштейн (Probleme vechi şi noi de terminologie a produselor industriei de petrol. Ornstein M.), Standardizarea, 1956, 8, № 9, 20—21 (рум.)

Рассматриваются вопросы технич. терминологии в связи со стандартизацией продуктов нефтепереработки. К. З.

30144. Нефтепереработка во Франции. Анри (France now Europes second largest refiner. Henry Guy), World Petrol., 1957, 28, № 8, 75—77 (англ.)

В настоящее время Франция занимает 2-е место в Европе по нефтепереработке: мощность нефтезаводов Франции достигла 31 млн. *т* в год. В 1956 г. переработано 26,8 млн. *т* нефти, из них нефть метрополии составляет 1,26 млн. *т*, а 90% импорта — нефти Среднего Востока. Приводятся данные по производительности 13 французских нефтезаводов и по кол-ву полученных в 1955—1956 гг. нефтепродуктов. С. Розеноер

30145. Перспективы нефтепереработки в ФРГ. Штамер (West German refining capacity to double by 1965. Stahmer A. M.), World Petrol., 1957, 28, № 8, 100, 102, 104 (англ.)

Приводятся данные по расширению ряда существующих нефтезаводов. В Рейн-Рурской области должны быть построены 4 нефтеперерабатывающих з-да общей мощностью 21,5 млн. *т* нефти в год. Суммарная производительность нефтезаводов ФРГ в 1965 г. достигнет 35—40 млн. *т* нефти в год, т. е. увеличится по сравнению с 1957 в > 2 раза. Доля товарных нефтепродуктов в импорте всех нефтепродуктов снизится с 30,6% (1956 г.) до 13% (1965 г.). С. Розеноер

30146. Перспективы развития нефтехимической промышленности Австралии. Кейн (The future of petrochemicals in the Australian chemical industry. Cane R. F.), Proc. Roy. Austral. Chem. Inst., 1957, 24, № 8, 444—456 (англ.)

Отмечается слабое развитие нефтехим. пром-сти в Австралии, объясняемое различными причинами, и обсуждаются перспективы в этой области. Г. Марголина

30147. Рост нефтепереработки в Австралии. Пилчер (Expanded Australian refineries. Pilcher D. M.), World Petrol., 1957, 28, № 8, 91—93, 130 (англ.)

Мощность нефтезаводов Австралии составляет 9,3 млн. *т* нефти в год (с 1951 г. построено 4 новых нефтезавода). Приводятся данные по произ-ву и потреблению различных нефтепродуктов в 1956 г. Произ-во австралийских з-дов на 85% обеспечило потребление моторных топлив и превысило потребность страны в дизельных и котельных топливах, позволив экспортировать эти продукты. Основными статьями импорта нефтепродуктов являются смазочные масла и осветительный керосин. С. Розеноер

30148. О нефтехимической промышленности Японии. Като, Нэцу-канри сирё, Heat Engng, 1957, № 2, 1—8 (японск.)

30149. Нефтеперерабатывающий завод в Йорктауне (США). Мерк (The Yorktown refinery. Merk D. A.), Petroleum, 1957, 20, № 9, 331—335 (англ.)

Описание и технологич. схема нефтезавода, пущенного в эксплуатацию в конце 1956 г. и перерабатывающего 5 600 $м^3$ в сутки сырой нефти. С. Розеноер

30150. Переработка нефти. Кут (Petroleum refining. Coote C. W.), Engng J., 1957, 40, № 9, 1273—1276, 1287 (англ.)

В обзорном докладе автора рассматриваются вопросы размещения нефтеперерабатывающих з-дов, современные технологич. схемы переработки нефти, а также перечисляются товарные продукты, получающиеся при разных схемах переработки. Л. Пашковская

30151. Производительность английских нефтезаводов. Ломакс (British refinery throughput. Lomax E. Lawson), World Petrol., 1957, 28, № 8, 109—111 (англ.)

В 1956 г. нефтеперерабатывающие з-ды Англии выпустили 28,68 млн. *т* нефтепродуктов — на 8,5% больше, чем в 1955 г. Приводятся данные по выпуску различных нефтепродуктов в 1955 и 1956 гг. Предполагается увеличение мощности в 1958 г. до 42 млн. *т* в год (в 1956 г.— 30 млн. *т*). Сообщаются сведения о реконструкции и расширении существующих з-дов. С. Розеноер

30152. **Нефтехимическая промышленность Англии.** Ломакс (Petrochemicals in the U. K. Lomax E. Lawson), World Petrol., 1957, 28, № 8, 112—114, 116, 118, 120 (англ.)

Приводятся данные по развитию нефтехим. пром-сти с 1949 г. с указанием отдельных работающих и строящихся з-дов. К концу 1958 г. произ-во нефтехим. продуктов в Англии составит 900 тыс. *т* в год. С. Розеноер

30153. **Использование сжиженных нефтяных газов для производства вторичного бутилового спирта.** Хаяси (Hayashi Kiyoshige.), Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1957, 36, № 364, 635—640 (японск.; рез. англ.)

Описание первого в Японии з-да нефтехимич. синтеза фирмы Maruzen Oil Co. З-д вырабатывает вторичный бутиловый спирт, полибутилен и метилэтилкетон. Даны технологич. схемы произ-ва. А. Нагаткина

30154. **Нейтрализация нефтей. Марциняк, Сукнаровский** (Odkwaszanie rop. Marciniak Jadwiga, Suknarowski Stefan), Nafta (Polska), 1957, 13, № 9, 252—254 (польск.)

При разгонке австрийской нефти, содержащей ~0,5% S, ~0,01% Cl и нафтеновые к-ты в кол-ве, отвечающем 1,2—1,8 *мг* KDH/*г*, наблюдается коррозия труб печей (вызываемая по-видимому большим содержанием нафтеновых к-т). В результате лабор. опытов по нейтр-ции этой нефти и ее фракций р-рами NaOH показана предпочтительность нейтр-ции исходной сырой нефти р-рами 5—10%-ной конц-ии, с расходом 1,5 *кг* NaOH на 1 *т* нефти. К. З.

30155. **Процесс Изо-Плюс для получения бензина с октановым числом 100 и выше. Хейнеман, Уолсер, Шалл, Облад** (Iso-plus, nouveau procédé pour la production d'essence ayant un degré d'octane de 100 ou supérieur. Heinemann Heinz, Walser F. R., Schall J. W., Oblad A. G.), Bull. Assoc. franç. techniciens pétrole, 1955, № 114, 535—551 (франц.)

30156. **Двухступенчатый крекинг с псевдоожиженным катализатором. Хелдман, Кунрёйтер, Маршалл, Рейбейн** (Two-stage fluid cracking. Heldman J. D., Kunreuther F., Marshall J. A., Rehbein C. A.), Canad. Oil and Gas Inds, 1956, 9, № 11, 81—86 (англ.)

Приведены описание процесса двухступенчатого крекинга, данные по выходу продуктов из различного сырья и характеристика получаемых продуктов. См. также РЖХим, 1957, 69706. А. Равикович

30157. **Крекинг тяжелых углеводородов по способу Гудрисид. Милс, Стивенсон, Смит, Хейнеман** (Umwandlung schwerer Kohlenwasserstoffe durch das Houdresid-Verfahren. Mills G. A., Stevenson D. H., Smith R. K., Heinemann H.), Erdöl und Kohle, 1955, 8, № 11, 782—785 (нем.)

Опыт работы в США установки крекинга тяжелых нефтяных продуктов при 480—510° с движущимся зерненым катализатором. Найдено, что отложение тяжелых металлов, содержащихся в сырье, происходит на поверхности зерен катализатора. Поэтому при истирании последнего выделившиеся металлы удаляются, благодаря чему после добавки свежего катализатора протекает процесс крекинга сырья с высоким содержанием S- и N-соединений. Выхода бензинов с октановым числом 88,9—92,1 составляют 30—60%. Содержание олефинов во фракции C_3 ~ 75, во фракции $C_4 > 60\%$. Б. Энглин

30158. **Катализаторы для нефтеперерабатывающей промышленности. Дженсен** (Catalysts for the petroleum industry. Jensen James T.), Chem. and Engng News, 1956, 34, № 34, 4090—4095 (англ.)

Приводятся общие сведения о катализаторах, применяемых в нефтеперерабатывающей пром-сти США, главным образом в процессе каталитич. реформинга (платформинга), масштабах их потребления и стоимости. Схематич. представлены также хим. превращения углеводородов, имеющие место при каталитич. реформинге. В. Щекин

30159. **Гидрогенизация в нефтепереработке. Шервуд** (L'hydrogenation sés diverses applications en raffinerie. Sherwood Peter W.), Techn. et applic. pétrole, 1956, 11, № 131, 4855, 4857, 4868; 1957, 12, № 132, 4911—4914; 12, № 133, 4971—4973 (франц.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 58468. В. Щекин

30160. **Этаноламиновая очистка газа.**— (Some operating problems in ethanolamine gas purification.—), Gas World, 1957, 146, № 3811, 380—383 (англ.)

Описывается очистка газа от H_2S и CO_2 моноэтаноламином, диэтаноламином и другими реагентами и рассматриваются основные вопросы эксплуатации очистных установок. Рекомендуются применение насадки и уловителей в абсорбере для уменьшения уноса абсорбента, применение реагентов, уменьшающих вспенивание, а также водн. или гликолевое орошение. Хим. потери снижаются при фильтровании и ректификации части циркулирующего абсорбента, и проч. Уменьшение коррозии достигается применением спец. материалов. С. Розеноер

30161. **Производство нефтяного газа. Халл, Колхофф** (Oil gas manufacture. Hull William Q., Kohlhoff W. A.), Australas. Engr, 1957, 49, May, 73—76 (англ.)

Приводятся описание и схема процесса коксования тяжелых нефтяных остатков, а также характеристика получаемых продуктов. Выход продуктов (вес.%): газ 28,4; кокс 20,6; смола 36,2; легкие дистилляты 4,8. С. Розеноер

30162. **Возможности производства городского газа из жидких топлив. Розендаль** (Možnosti výroby městského plynu zplyňováním olejů. Rosendahl Fritz), Paliva, 1957, 37, № 10, 347—354 (чешск.)

Обзор работ (с описанием технологич. схем) по термич. и каталитич. крекингу нефтяного сырья, а также по его переработке при коксовании углей для получения городского газа. Библ. 23 назв. К. З.

30163. **Получение различного типа кислот из солярового дистиллята. Петров Г. С., Григорьев А. П.,** Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 25, 49—53

В лабор. условиях производилось окисление солярового дистиллята эмбинской нефти, уд. в. 0,8980. На основании полученных данных сделан вывод, что соляровые фракции нефти целесообразно до конца (без получения вазелинового масла в качестве побочного продукта) перерабатывать в различные к-ты: сульфооксикислоты и карбоновые к-ты. Эти продукты могут найти применение в произ-ве эмульгирующих, моющих, смачивающих средств, а также в произ-ве пластмасс и заменителей олифы. А. Нагаткина

30164. **Коксование в псевдоожиженном слое с целью снижения выходов тяжелого мазута. Уитком** (The fluid coker... for minimum production of heavy fuel oil. Whitcombe J. A.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 21, 173—174 (англ.)

Описана установка для коксования тяжелых нефтяных остатков в псевдоожиженном слое нагретых коксовых частиц с целью снижения выхода тяжелого мазута. Перерабатываются тяжелые остатки от вакуумной перегонки сырой нефти (уд. в. 1,056), подающиеся в реактор в распыленном виде на коксовые частицы, находящиеся в псевдоожиженном состоянии. Высота установки 76 *м*, диаметр топки 15 *м*. Парообразные продукты из реактора проходят через циклонные сепараторы в скруббер, где выделяются два жидких продукта: тяжелый газойль — сырье для каталитич. крекинга и тяжелые масла, возвращающиеся в реактор для повторного коксования. Пары из верхней части скруббера фракционируются; отгоняется легкий газойль (поступающий затем на каталитич. крекинг или обессеривание), лигроин (поступающий на стабилизацию и обессеривание) и отделяется газ. Частицы кокса циркулируют между реактором и топкой в кол-ве 50 *т* в 1 мин. В топке за счет частичного сгорания они нагреваются до 607°; из реактора они выходят при т-ре 510°. Часть кокса в кол-ве, соответствующем образующемуся в процессе, выводится из системы. Продукты горения из топки, содержащие значительное кол-во CO, поступают на дожигание под паровыми котлами. Суточная производительность установки по сырью 6700 $м^3$. Выходы продуктов (в $м^3$/*сутки*): газ 570; фракция C_3 350; фракция C_4 220; лигроин (конец кипения 204°, уд. в. 0,757) 1160; легкий газойль (конец кипения 338°, уд. в. 0,9) 800; тяжелый газойль (конец кипения 540°, уд. в. 0,982) 2850 (газообразные продукты выражены в $м^3$, эквивалентных жидкому сырью); кокс 1600 *т/сутки*. В. Кельцев

30165. **Производство нефтяного газа. Халл** (Oil gas manufacture. Hull William Q.), Australas. Engr, 1957, 49, Apr., 74—79 (англ.)

Описан процесс получения на з-де в Портленде (США) газа с теплотворностью 8900 *ккал*/$м^3$, способного заменить природный газ. Процесс основан на газификации нефти в присутствии пара на кирпичной кладке, нагретой предварительно до 980—1090°. Нагрев осуществляется продуктами сгорания нефти в камерах, расположенных выше и ниже зоны газификации, и от горения углерода, отложившегося при газификации. Процесс периодический. Помимо газа образуются также хим. продукты газификации — ламповая сажа, деготь, легкие масла. Деготь перерабатывается в крезолы, мягкий и твердый пек, дорожный асфальт и сырой нафталин; из легких масел извлекается бензол, толуол, ксилолы и сольвент нафта. С. Гудков

30166. **Испытание пылевидного кокса в качестве топлива во вращающейся печи для обжига. Конфорт, Ли** (Fluidized coke tested in rotary kiln. Conforth R. M., Lee E. R., Jr), Oil and Gas J., 1955, 54, № 19, 137, 139 (англ.)

См. также РЖХим, 1957, 58258. И. Б.

30167. **Сжигание нефтепродуктов. Голлин** (Oil firing. Gollin G. J.), Inst. Petrol. Rev., 1957, 11, № 130, 263—274 (англ.)

Рассматривается влияние на процесс горения некоторых параметров жидких горючих: уд. веса, теплотворности, т-ры вспышки и застывания, вязкости и зольности. Описаны типы горелок для сжигания жидкого топлива, их конструкция, особенности, область применения и проч.; горелки, работающие на жидком топливе, используются для обогрева паровых котлов, обжигательных печей и другой промышленной аппаратуры. Жидкое топливо применяется также для авиационных и морских газовых турбин и т. д. Л. Пашковская

30168. **Сжигание газов нефтеперерабатывающих заводов в топках центральной котельной станции в Меркземе (Бельгия). Рейфранк** (Quelques considérations sur la combustion du gaz des raffineries de pétrole dans les foyers des chaudières à vapeur de la centrale de Merksem. Ryffranck J.), Votre electr., 1955, 26, № 4, 27—38; № 5, 28—46 (франц.)

Обобщается опыт использования газов, получаемых от двух нефтезаводов, в качестве топлива на паро-котельной центральной электростанции в Меркземе. Сообщаются: характеристики и составы газов; протяженность (до 10 *км*), диаметры (350 и 200 *мм*) и режимы работы магистральных газопроводов; схемы и аппаратура на станциях по смешению газов, их учету и регулированию (давлений и теплотворности); схемы автоматизированного оборудования газогорелочных устройств у топок паровых котлов. Подведены итоги эксплуатации станции; описаны случаи разрушения горелочных устройств и стенок топок, а также приведены материалы наблюдений и расчетов для введения соответствующих конструктивных усовершенствований. Отмечается, что частые переключения с газа на твердое топливо и мазут приводят к образованию углеродистых отложений на поверхностях теплообмена. Указаны условия по предотвращению агрессивного действия содержащегося в газе H_2S на металлич. поверхности и по борьбе с опасностью утечек или взрывов газов. Сделаны общие выводы о преимуществах применения нефтяных газов в топках паровых котлов. К. З.

30169. **Получение серы при переработке нефти. Гудман** (Sulfur recovery. Goodman R. E.), Petrol. Process., 1957, 12, № 7, 127 (англ.)

На нефтезаводе в Делаваре (США) производится выделение в кол-ве до 340 *т/сутки* элементарной S из H_2S-содержащих газов, отходящих при обессеривании высокосернистых нефтей (с содержанием 1,5—5% S). Процесс состоит в неполном окислении H_2S в SO_2 кислородом воздуха в спец. печах с последующим взаимодействием образовавшейся SO_2 с оставшейся H_2S по ур-нию $4H_2S + 2SO_2 \rightarrow 4H_2O$; одновременно выделяется большое кол-во водяного пара, используемого на установках з-да. Е. Покровская

30170. **Выбор селективного растворителя для очистки дистиллатных масел из бакинских нефтей. Кулиев А. М., Кулиев Р. Ш., Антонова К. И., Китушина Е. Н.**, Тр. 1-й научн. сессии Совета по координации АН Азерб. ССР, Баку, АН Азерб. ССР, 1957, 107—113

Проведены опыты по очистке фенолом (I) и фурфуролом (II) различных по качеству масляных дистиллятов из сильносмолистой нефти месторождения «Нефтяные Камни»: автола «10» (А-10) с т. кип. 380—520° и индексом вязкости 19,3 и автола «18» (А-18) с т. кип. 420—520° и индексом вязкости 4,7. Из А-18 после очистки II получено масло с выходом на 8,5—13% выше, чем при очистке I, но худшего качества и с меньшей стабильностью. Для А-10 выход масла, очищ. II, больше на 9—12%, чем очищ. I, а качество одинаково, что объясняется большим кол-вом головных фракций в А-10 по сравнению с А-18. При очистке II близких по качеству дистиллятов А-10 и А-18 из бузовнинской нефти получен выход масла на 6—7% выше, чем при очистке I при близких качествах масел и почти одинаковой стабильности. I следует применять для очистки смолистых масляных дистиллятов; II — для маловязких и сравнительно качеств. дистиллятов. Е. Покровская

30171. **Исследование масел, выделенных из петролатума. Кулиев А. М., Кулиев Р. Ш., Дрейзина М. М., Чикарева Н. И.** В сб.: Вопр. исслед. нефтей и нефтепродуктов, разработки процессов переработки нефти и обслед. заводск. установок. Вып. 1, Баку, 1957, 64—65

Для определения кол-ва масла в средней пробе заводского образца петролатума после депарафинизации

сураханской отборной нефти проведена низкотемпературная депарафинизация петролатума при —25° в р-ре ацетона (или бутанона) + бензол + толуол, причем было получено ~ 20% масла с т. заст. от —10 до —14°, коксуемостью 0,7— 0,8 и вязкостью ~ 20 *сст* при 100°. При депарафинизации в р-ре нафты при —42° получается ~ 35—37% масла (на петролатум) с т. заст. от +1 до —2°. Е. Покровская

30172. **Определение условий образования кристаллогидратов при взаимодействии сероводорода, пропана и пропан-пропиленовой фракции с водой. Теодорович В. П.**, Газ. пром-сть, 1957, № 5, 32—35

На спец. приборе изучено образование кристаллогидратов (КГ) H_2S и C_3H_8 в диапазоне т-р 9,1—27 и 2,2—6,9° и давлений соответственно 4—20 и 4—11 *ат*. Для КГ пропана установлена ф-ла $C_3H_8 \cdot 8H_2O$. Твердые КГ с пропиленом не получены. Установлено образование КГ с пропан-пропиленовой фракцией в области т-р 2,3—5,0° при давл. 5,6—15,4 *ат*. Г. Марголина

30173. **О работе гликольаминовых установок. Кроненберг** (How glycol-amine plants operate-1. Cronenberg J. W.), Oil and Gas J., 1956, **54**, № 87, 209 (англ.)

Освещен опыт очистки природного газа от H_2S и CO_2 диэтиленгликольмоноэтиноламиновым р-ром. В Техасе (США) работает 21 такая установка с производительностью от 325 до 4670 тыс. *м*³ газа в сутки. Содержание H_2S в газе после очистки снижается с 0,3—15 до 0,006 *г/м*³, CO_2 — с 0,1—5,4 до 0,01 мол.%, содержание влаги составляет ~ 15 *г*/100 *м*³. Для уменьшения коррозии аппаратуры рекомендовано работать с конц-ией амина в р-ре не выше 15—20%, избегать высоких т-р, проводить сепарацию кислых газов. Р-р регенерируют перегонкой в вакууме. Н. Кельцев

30174. **Классификация природных газов Чехословакии. Янак, Русек** (Klasifikace československých zemních plynů. Janák J., Rusek M.), Sbírka prací výzkumn. úst., 1956, **E**, № 17-21, 29—35 (чешск.; рез. русск., нем.)

См. также РЖХим, 1957, 31942.

30175. **Будущее природного газа во Франции. Фушье** (L'avenir du gaz naturel en France. Fouchier Jean), Flamme et thermique, 1957, **10**, № 103, 11—21, 29—30 (франц.)

Доклад о месторождениях природного газа на юго-западе Франции (в частности, месторождения Ляк с запасом газа > 150 млрд. *м*³, на глубине 4 *км*), составах этих газов (газ месторождения Ляк содержит в об.%: CH_4 70; H_2S 14,5; CO_2 10; C_2H_6 2,9; C_3H_8 и выше 2,6), перспективах их добычи (4 млрд. *м*³ в 1962 г.), путях энергетич. и химич. использования и влиянии на развитие французской пром-сти и экономики. К. З.

30176. **Установки по обработке природного газа месторождения Ляк (Франция).**— (Une visite aux installations de traitement du gaz de Lacq.—), Techn. et applic. pétrole, 1957, **12**, № 137, 5183—5187 (франц.)

Сообщение о посещении месторождения природного газа и установок для его очистки и транспорта в мае 1957 г. К. З.

30177. **Производство ацетилена из природного газа. Сосаки**, Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, **6**, № 12, 1079—1083 (японск.)

30178. **Работа холодильной установки на газобензиновом заводе. Даунер** (Ammonia absorption refrigeration selected for gasoline plant. Downer Whit), Petrol. Engr, 1957, **29**, № 7, C—25, C—28—C—30 (англ.)

Новый газобензиновый з-д в Оклахоме (США), перерабатывающий 1,4 млн. *м*³ газа в сутки, применяет охлаждение газа до —18° при 58 *ати*, с последующим фракционированием углеводородного конденсата. Охлаждение газа производится с помощью холодильной установки абсорбционного типа, выбор которой обосновывается низкими эксплуатационными расходами и большой гибкостью в работе. Приводятся схемы газоразделения и аммиачной установки. С. Розеноер

30179. **Сжиженный газ для автотранспорта. Лелё** (L. P. G. (Liquefied petroleum gaz). Leleux Pierre), Poids lourd, 1957, **42**, № 508, 29—32 (франц.)

По материалам различных стран (Германии, Англии, Голландии, Бельгии) приводятся физ.-хим. характеристики сжиженных (пропан-бутановых) газов, применяемых в качестве автомобильного горючего, а также характеристики и условия работы на автомобилях баллонов, фильтров и карбюраторов. К. З.

30180. **Хранение охлажденного пропана. Уайт** (Plant stores refrigerated propane at — 46 degrees F. White B. C.), Gas (USA), 1957, **33**, № 4, 50-54 (англ.)

Описана установка для получения пропано-воздушной смеси с целью удовлетворения пиковых нагрузок при снабжении природным газом из дальних газопроводов. Производительность установки 615 000 *м*³/*час* пропано-воздушной смеси с теплотворностью 12 900 *ккал/м*³. Пропан хранится на установке в жидком виде при т-ре —43° в цилиндрич. резервуаре диам. 21 *м* и высотой 12 *м*, емкостью по жидкому пропану 4900 *м*³. Охлаждение пропана в резервуаре поддерживается путем отвода испарившейся его части, конденсации паров при сжатии до 15,6 *ат* и последующем охлаждении за счет расширения и испарения при возвращении в резервуар. Жидкий пропан, поступающий из резервуара, испаряется при нагревании до 65° и смешивается с воздухом, нагнетаемым компрессором до давл. 9,5 *ат*. В. Кельцев

30181. **Устройство расходомерных станций. Партридж** (Design and construction of meter stations. Partridge F. M.), Petrol. Engr, 1956, **28**, № 11, D48—D50, D54 (англ.)

Описание промысловых станций, на которых производится двухступенчатое регулирование давления и замер кол-ва промыслового газа; дается спецификация приборов одной из станций фирмы Pacific Northwest США. Во избежание образования льда при редуцировании давления газа применяется добавка к газу спирта. С. Розеноер

30182. **Некоторые особенности инициированной солями металлов реакции жидкофазного окисления углеводородов. Фрейдин Б. Г.**, Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 5, 768—774

Окисление дизельной фракции 220—330° синтина при 120—130° в присутствии нафтенатов Mn^{2+}, Co^{2+} и Cr^{3+} показало, что период индукции (ПИ) с 2-валентными металлами был больше, чем с 3-валентными. С увеличением конц-ии первых ПИ возрастал, а вторых — не изменялся. Исследованиями спектров поглощения продуктов в р-ции установлено, что образующиеся в ПИ соединения металлов в высшем валентном состоянии соответствуют комплексным органич. солям этих металлов. Окисление стеаратов Mn^{2+} и Co^{2+} в бензольном р-ре действием H_2O_2 в присутствии различных в-в показало, что спирты ускоряют переход металлов в высшее валентное состояние. При окислении тетрадекана в присутствии 0,3% стеарата Mn с добавкой цетилового спирта продолжительность ПИ сократилась с 75 до ~5 мин. Высказаны соображения о механизме процесса окисления. Б. Энглин

30183. **К пересмотру стандартов на дизельное топливо (Отклики на статью П. М. Голенева). Пучков Н. Г., Лозарь А. С., Трактовенко И. А., Брусянцев Н. В.**, Стандартизация, 1957, № 4, 71—74

Обсуждаются вопросы, связанные с установлением

ассортимента и показателей качества топлив для быстроходных дизелей. См. РЖХим, 1957, 78040.

Б. Энглин

30184. **Топлива для быстроходных дизелей. Пучков Н. Г., Белянчиков Г. П.,** Тр. Всес. н.-и. ин-т по переработке нефти и газа и получению искусств. жидк. топлива, 1957, вып. 6, 13—23

Изучали моторные свойства дизельных топлив (ДТ) — прямой гонки и компаундированного, полученного смешением прямогонного топлива с газойлем каталитич. крекинга в соотношении 70 : 30. Испытания проводили в течение 500 час. на двигателе ЯАЗ-204. Показано, что современные автотракторные двигатели можно эксплуатировать на ДТ с несколько повышенной вязкостью (~ 12 *сст*) и утяжеленным фракционным составом (95% выкипает $\sim 400°$) при отсутствии в них тяжелых смолистых остатков. В этих же двигателях можно использовать ДТ каталитич. крекинга с цетановым числом 40 как в чистом виде, так и в смеси с прямогонными топливами.

Г. Марголина

30185. **Использование радиоактивного углерода для исследования поведения метана в условиях синтеза углеводородов из CO и H_2 на железных катализаторах. Крюков Ю. Б., Бутюгин В. К., Либеров Л. Г., Степанова Н. Д., Башкиров А. Н.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 6, 26—33

Изучали поведение CH_4, меченного радиоактивным изотопом C^{14}, в условиях синтеза углеводородов из CO и H_2 над плавленным Fe-катализатором с добавкой Cr, восстановленным H_2 при 1000° в течение 1,5 часа. Опыты проводили при 24 *ат* и 310° с объемной скоростью 1150 час$^{-1}$ при соотношении CO: $H_2 = 1:1$ в продолжении 2.8 часа. Установлено, что в указанных условиях CH_4 является инертным в-вом, не принимает участия в образовании высших углеводородов и не вступает в р-цию изотопного обмена с CO, CO_2 и углеводородами.

Б. Энглин

30186. **Исследования по синтезу жидких топлив. Чжан Да-ю, Лу Нань-цзюнь, Чжан Чжунь-хао** (Research on synthesis of liquid fuels. Chang Ta-Yu, Leo Nan-Tsuen, Chang Chun-Hao), Petroleum, 1957, 20, № 9, 336-340 (англ.)

После 1950 г. в Китае в Ин-те нефти начали развиваться работы по синтезу топлив из CO и H_2. На опытных установках с объемом катализатора до 30 *л*, исследован процесс на железном катализаторе, промотированном нитросоединениями. Найдено, что на выход углеводородов большое влияние оказывает давление и величина рецикла. Изучали различные составы катализаторов и способы их приготовления с целью получения катализатора, обладающего максим. селективностью. При понижении мол. отношения Ni : Fe понижался выход $CH_4 + C_2H_6$ (на 17 *г* на 1 *м*³ исходного газа $CO + H_2$) без заметного увеличения выхода C_3 + высшие. Изучали различные способы введения щел. металлов в состав катализатора; пропитка р-ром K_2CO_3 является наиболее обнадеживающей. Описывается схема опытной установки. На железных катализаторах, содержащих Ni и K, получены бензины, имеющие ОЧ (без ТЭС) 62 и 77 с 1,3 *г* ТЭС на 1 *кг* бензина; бромное число 1,1 *мг/г*; содержание смол 2 *мг*/100 *мл*. После хранения в течение 12 месяцев содержание смол в бензине без ингибитора возрастает до 13,8 *мг*/100 *мл*, а в ингибитированном (0,005% N,N′-*п*-ди-*втор*-бутилфенилендиамин) всего до 4,4 *мг*/100 *мл*. Выходы водорастворимых органич. соединений обычно не превышают 10% от выхода C_3 + высшие и содержание O в кислородном слое обычно не превышает 1%. Однако при применении катализатора, обработанного KOH, это кол-во удваивается (с 8,9 до 18,1%, считая на конденсационную воду). В первом случае основными компонентами кислородсодержащих соединений являются метанол, этанол и пропанол (соответственно 10, 5, 49,5 и 21,1% на сумму кислородсодержащих), во втором случае — этанол и уксусная к-та (соответственно 40,0 и 28,6%). Были также исследованы условия приготовления наиболее активного кобальтового катализатора. Изучено влияние величины пор носителя — кизельгура, содержание Co в катализаторе, т-ры приготовления катализатора. Оптимальное содержание Co в катализаторе составляет не более 30%.

И. Рожков

30187. **Исследования по синтезу углеводородов. II. Синтез Фишера — Тропша в жидкой среде. III. Синтез углеводородов из CO и водяного пара. Кёльбель, Аккерман, Энгельхардт** (Neue Entwicklungen zur Kohlenwasserstoff-Synthese. II. Fischer — Tropsch-Synthese im flüssigen Medium. III Die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus CO und H_2O-Dampf. Kölbel H. Ackermann P., Engelhardt Fr.), Erdöl und Kohle, 1956, **9**, № 4, 225—228; № 5, 303—306 (нем.)

II. Описание синтеза из CO и H_2 с диспергированным в жидкой фазе осажденным Fe-катализатором на полузаводской установке. При 266° и 12 *ат* при однократном пропускании смеси $CO + H_2$ состава 1,5 : 1 со скоростью 230 *м*³/*час* на 1 *м*³ реакционного объема или 2.6 *м*³/*час* на 1 *кг* Fe получен выход продуктов C_3+ 175 *г/м*³; степень превращения CO 91%. Выход фракции 25—190° с октановым числом 73—70 *г/м*³; фракции 190—310° с цетановым числом 70 и т-рой застывания —13° 45 *г/м*³. Содержание олефинов во фракции до 190° 65—95%. При двуступенчатом процессе степень превращения $CO + H_2$ достигала 96—97%.

III. Синтез из CO и водяного пара проводился на лабор. установке в жидкой фазе в присутствии диспергированного Fe-катализатора с использованием в качестве сырья колошникового газа, содержащего CO 34%, N_2 57%, H_2 2% и CO_2 7%. Соотношение CO : H_2O составляло 3 : 1,15, т-ра 240—280°, давл. 15—20 *ат*, нагрузка на катализатор 1,8 *л* CO на 1 *г* Fe в 1 час. Степень превращения CO составила 93%, выход углеводородов C_1 + 182 *г*, C_3 + 160 *г* на 1 *м*³ CO. Состав продуктов такой же, как и при жидкофазном синтезе из CO и H_2. Среднее содержание олефинов 70—80%. Р-ция проходит при строго определенном соотношении водяного пара и CO. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 5553.

Б. Энглин

30188. **К проблеме получения газотурбинных топлив из сланцевой смолы. Кожевников А. В.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1956, вып. 5, 266—271

Обсуждается вопрос о коррозии лопаток газотурбинных двигателей под действием V_2O_5 в золе топлив. Приведены данные о содержании V в различных нефтях и показано, что сланцевая смола может служить источником безванадиевого тяжелого топлива для газовых турбин.

Н. Лапидес

30189. **Обработка сланцевого бензина серной кислотой. Часть III. Влияние некоторых условий обработки. Мапстон, Гросберг** (Acid treatment of shale gasoline. Part III. Effects of some treatment conditions. Mapstone Geo E., Grosberg J. A.), J. Inst. Petrol., 1956, **42**, № 390, 168—170 (англ.)

Исследовано влияние т-ры обработки и конц-ии к-ты на стабильность сланцевого бензина, а также добавок бензальдегида и метилэтилкетона на изменение цвета. Повышение т-ры обработки 93%-ной H_2SO_4 с 0° до 32° улучшает стабильность бензина к окислению, но почти такой же эффект дает и обработка в тех же условиях 70%-ной H_2SO_4. Поэтому целесообразно очищать бензин 70—72%-ной к-той (0,49—0,55 объемов) при 40—50°, т-ре, при которой не происходит чрезмерно большого образования полимеров. При содержании смоляных к-т

в бензине выше 0,2% эффективность обработки может снижаться вследствие разбавления к-ты. Добавление бензальдегида и метилэтилкетона приводит лишь к незначительному возрастанию содержания фульвенов в очищ. бензине. Часть II см. РЖХим, 1954, 15402.

В Щекин

30190. **Проблемы замера топлива. Вильсон** (Fuel-metering problems. Wilson L. A.), West. Aviat., 1955, 35, № 7, 14, 16—17 (англ.)

При стендовой доводке систем, регулирующих скорость подачи топлива в турбореактивном двигателе, с целью получения нужных характеристик рабочего и холостого хода встречается ряд трудностей; регулировка является только приблизительной и требует внесения поправок после установки регулирующей системы на реальном двигателе. В связи с этим доводку топливорегулирующих систем необходимо проводить комбинированно — на стенде и в летных условиях. Серьезной проблемой, влияющей на срок службы и работоспособность топливо-регулирующей системы, а также и других частей двигателя, является загрязнение топлива механич. примесями. Устанавливаемые для улавливания твердых частиц фильтры скоро забиваются и смена их представляет значительные трудности.

Л. Пашковская

30191. **Трение смазанных поверхностей в тяжелых условиях эксплуатации. Поме** (Le frottement lubrifié sous conditions sévères. Pomey J.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1957, **12, № 6**, 754—780 (франц.; рез. англ., исп.)

Теоретическое и эксперим. исследование трения и износа смазанных металлич. поверхностей в условиях наиболее высоких скоростей и нагрузок, при которых применяют спец. обработку поверхности металла и масла с присадками для сверхвысоких давлений. Рассматриваются способы предотвращения задира при помощи пленок твердых металлов (цементация, азотирование), нанесения пленки латуни и хим. обработки поверхности (хлоридирование, фосфатирование, сульфидирование). Наилучшие результаты при испытании на 4-шариковой машине трения дает сульфидирование в сильнощел. водн. р-ре. Выводятся ф-лы для расчета т-р на металлич. поверхностях трения. А. Равикович

30192. **Метод измерения толщины масляной пленки. Кори, Масуо** (Kori Toshinori, Masuo Ryuichi), Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. text. mater., 1957, 6, № 45, 439—442 (японск.; рез. англ.)

Измеряя емкость конденсатора, состоящего из двух металлич. пластин и заключенного между ними слоя смазочного масла, можно рассчитать толщину масляной пленки. Таким образом может быть установлено соотношение между применяемой нагрузкой и толщиной пленки, а также определена нагрузка, при которой пленка нарушается. Полученный результат можно связать также со смазывающим действием масла, оцениваемым «маслянистостью», зависящей от природы физ.-хим. сил, связывающих масло с металлом. Измеряя предельную нагрузку, нарушающую масляную пленку на данном металле, строят диаграмму в координатах т-ра — предельная нагрузка для данной т-ры. На основании такой диаграммы можно подобрать лучшее смазочное масло для данного металла.

М. Пасманик

30193. **О механизме моющего действия алкилфенольных присадок. Дружинина А. В., Тарманян Г. С., Морозова И. В.**, Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 10, 41—46

Проведено исследование влияния моющей присадки циатим-339 (дисульфидалкилфенолята Ва) на хим. состав и эксплуатационные свойства масел МС-20 грозненского и опытных образцов дизельного масла из туймазинской девонской нефти при работе на дизелях. Изменение углеводородного состава масел в процессе эксплуатации состоит, главным образом, в изменении содержания ароматич. углеводородов, которое повышается сильнее при испытании на двигателе с более жестким режимом. В случае добавления присадки кол-во смолистых в-в в отработанном масле значительно возрастает: без присадки оно повышается с 2,7 до 5,9%, с 3% присадки — до 11,3 и 7,1%; суммарный же индекс отложений на моторе значительно понижается: для МС-20 0,76 вместо 2,8, а для дизельного масла 0,44 вместо 3,72. Можно предположить, что кислые соединения, образующиеся при работе масла в двигателе, дают соли с металлом присадки и выделяющиеся при этом алкилфенолы избирательно растворяют асфальтовосмолистые в-ва. Е. Покровская

30194. **Влияние давления на вязкость растворов некоторых кремнийорганических жидкостей в минеральном масле. Кусаков М. М., Коновалова Л. А., Авдеева В. И.**, Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 4, 38—41

Изучена зависимость вязкости р-ров полисилоксановых жидкостей (ПСЖ) в минер. масле от давления при разных т-рах. Испытаны давления до 3000 *кГ/см²* и т-ры 10—50°. Добавка ПСЖ изменяла степень пологости кривой зависимости вязкости от давления. Эффект действия исследованных ПСЖ тем сильнее, чем выше давление. Г. Марголина

30195. **Определение сроков смены смазочных масел. Сэндулеску, Пэтрэшкой** (Determinarea perioadelor de schimb a lubrifianților. Săndulescu Teodor, Pătrășcoiu Pavel), Studii și cercetări chim., 1957, 5, № 1, 151—167 (рум.; рез. русск., франц.)

Исследования производились на автомобильных двигателях ГАЗ-51. Между степенью ухудшения (У) масла и пробегом автомобиля в *км* (l) установлена зависимость $У = Alk$, где A и k — константы, зависящие от качества масла и двигателя. Оценка У может производиться путем определения в масле продуктов его изменения: суммы асфальтенов, карбенов и карбоидов. Для износа ($У_1$) двигателя найдена зависимость $У_1 = Bl + CAlk$, где B и C — константы. Показан способ применения найденных зависимостей для наиболее целесообразного с технич. и экономич. точек зрения расчета сроков смены масла. А. Равикович

30196. **Проект руководства по эксплуатации изоляционных масел** (Proposed guide for maintenance of insulating oil. Standard. Amer. Inst. Electr. Engrs, 1956, № 64, 20 pp., ill.) (англ.)

Приведена классификация изоляционных масел, бывших в употреблении, перечислены критерии оценки пригодности таких масел к дальнейшей эксплуатации и описаны методы оценки их качества. Дано описание методов регенерации отработанных изоляционных масел. Рассматривается возможность повышения стабильности трансформаторных масел с помощью противоокислительных присадок, в частности, такого эффективного ингибитора как 2,6-дитретичный бутилпаракрезол. А. Виппер

30197. **Центробежная очистка масла на двигателе 2Ч-10,5/13-3С. Антонов В. А.**, Вестн. машиностроения, 1957, № 9, 3—8

Исследования и моторные испытания маслофильтров различной конструкции показали, что маслоочистительные центрифуги ЦФ-а и ЦФ-п вполне пригодны для целей очистки. Очистка масла центробежным фильтром, включенным в систему смазки, снижает износ дизельного двигателя 2Ч-10,5/13-3С в $\geqslant 2$ раза. Наименьший износ получен у двигателя с полнопоточной центрифугой ЦФ-п и фильтрующим элементом ДАСФО-2 в ответвлении. В двигателе, оборудованном

центрифугой ЦФ-а в ответвлении и фильтром грубой очистки, железо (от износа деталей) на фильтре не задерживается. Присадка Циатим-339, добавленная к дизельному маслу, при работе в двигателе, оборудованном только полнопоточным масляным фильтром, практически в течение срока службы масла не вырабатывается. Г. Марголина

30198. **Влияние физических свойств минеральных масел на их смешиваемость с хладоагентом Фреон 22 (CHF_2Cl). Лёфлер** (Der Einfluß der physikalischen Eigenschaften von Mineralölen auf deren Mischbarkeit mit dem Kältemittel Frigen 22 (CHF_2Cl). Löffler H.-J.), Kältetechnik, 1957, **9**, № 9, 282—286 (нем.; рез. англ., франц.)

Для 18 масел нафтенового и парафинового оснований, отличающихся величиною вязкости и содержанием ароматич. углеводородов, экспериментально получены температурные кривые растворимости в Фреоне-22 (F-22). Показано, что смешиваемость масел с F-22 улучшается с увеличением содержания в них ароматики, с уменьшением содержания парафиновых углеводородов и с понижением вязкости. Предложены ф-лы для расчета т-ры растворимости масел нафтенового и парафинового оснований при различной их конц-ии в F-22, исходя из плотности и содержания ароматич. и парафиновых углеводородов. Получено масло, имеющее неограниченную смешиваемость с F-22 при —23°. Добавление 10% F-12 позволяет понизить т-ру растворимости масел в F-22 на ~ 10°. Б. Энглин

30199. **Проблема применения нефтяных смазок на атомных станциях. Хаусман, Бусер** (Application problems with petroleum lubricants in nuclear power plants. Hausman R. F., Booser E. R.), Lubricat. Engng, 1957, **13**, № 4, 199—202 (англ.)

Проблема смазки в аппаратуре атомной станции осложняется рядом причин: доступ к смазке (С) будет затруднен, а срок службы сокращен, если С находится близко к реактору. Как облучение нейтронами, так и γ-облучение вызывает разложение масел. Показателем может служить увеличение вязкости масла. При повышении ее на 25% масло становится непригодным. Предельно допустимое облучение определяется энергией абсорбции 1—2·10^{10} *эрг* на 1 *г* масла. Ароматич. соединения обладают несколько большей стойкостью. Наиболее стойкими с этой точки зрения являются синтетич. масла типа полигликоля. В зависимости от степени близости С к реактору срок ее службы меняется от 10^9 до 10^2 час., а в центре сердечника реактора 10^{-5} час. В некоторых случаях применение С на основе нефтепродуктов невозможно и ее приходится заменять охлаждающей водой или жидким металлом. Отработанные масла, если они подвергались только γ-облучению, не становятся радиоактивными и их регенерируют обычным способом. При облучении нейтронами в присутствии металлич. компонентов (Na) масла становятся слабо-радиоактивными, если они не подвергались непосредственному действию потока нейтронов около реактора. Для уменьшения опасности радиации необходимо хорошее экранирование между реактором и аппаратурой, подвергающейся С, подбор соответствующих масел и своевременная замена их. М. Пасманик

30200. **Алюминиевые и литиевые консистентные смазки. Пейн** (Aluminium and Lithium greases. Payne S. N. W.), Petroleum, 1957, **20**, № 6, 221—224 (англ.)

Описание произ-ва Al- и Li- консистентных смазок непрерывным способом, основанным на применении теплообменника спец. конструкции с скребковыми поверхностями (для продвижения желеобразной массы), собранного в виде аппарата «Votator», используемого в стадии нагрева и охлаждения. Р. Опер

30201. **Новая усовершенствованная мешалка для производства консистентных смазок. Ярем, Сиглер** (A new high performance grease mixer. Yarham O. L., Sigler P. R.), Petrol. Engr, 1957, **29**, № 4, C46, C48, C50 (англ.)

Описание эксперим. опытной и первой полноразмерной промышленной мешалки, конструкция которой обеспечивает осуществление непрерывного или полунепрерывного процесса, позволяет легко регулировать последний и делает произ-во более экономичным. Р. Опер

30202. **Свойства и применение двусернистого молибдена в качестве смазочного материала. Зонтаг** (Proprietés et emplois comme lubrifiant du bisulfure de molybdène pur. Sonntag A.), Usine nouvelle, 1956, **12**, № 51, 37—38 (франц.)

См. также РЖХим, 1954, 40400. Р. О.

30203. **Одновременный анализ пластовых проб нефти на содержание «кислых газов» и углеводородов. Риггин, Кендрик** (Analyze reservoir fluids for acid gas and for hydrocarbons at same time. Riggin D. M., Kendrick C. L.), Oil and Gas J., 1955, **54**, № 20, 119—120 (англ.)

Описывается новый метод анализа газообразных или жидких углеводородов, содержащих H_2S и CO_2. Анализируемый газ проходит последовательно 3 взвешенные поглотительные трубки с $Mg(ClO_4)_2$ для поглощения влаги, пемзой, пропитанной р-ром $CuSO_4$ и высушенной при 150—160°, для поглощения H_2S и асбестом с NaOH для поглощения CO_2. Метод дает суммарное содержание H_2S и меркаптанов. При анализе образцов, содержащих жидкие и газообразные углеводороды, главным образом пластовых проб нефти, аппаратура для анализа состоит из трубки высокого давления, в которой находится проба, и соединенной с ней высокотемпературной испарительной колонки, поглотительных трубок и низкотемпературной фракционной колонки, охлаждаемой жидким N_2. Вначале вся система эвакуируется до остаточного давл. 1 *мм*, затем производится отбор пробы на анализ. Приводятся результаты анализов, показывающие достаточную точность данного метода. В. Кельцев

30204. **Применение эмиссионной спектрографии в нефтяной промышленности. Нор** (Some notes on the uses of emission spectrography in the petroleum industry. Noar J.), Inst. Petrol. Rev., 1955, **9**, № 103, 187—191; № 104, 209—212 (англ.)

Обзор различных вариантов метода эмиссионной спектрографии в применении к анализу смазочных масел, газойля, этилированных бензинов, золы и металлов. Смазочные масла успешно анализируются с помощью спектрографии на содержание присадок, а также металлов, накапливающихся вследствие износа смазываемых деталей. Для анализа требуется 0,5 *г* образца и значительно меньше времени, чем при хим. анализе. В сырье каталитич. крекинга метод позволяет определять металлы, при содержании их в очень малых конц-иях (часто менее 10^{-9} *г*). Продукт предварительно озоляется. Спектральный анализ можно применить и без предварительного озоления. Определение ТЭС в бензине с помощью спектрального анализа занимает несколько минут и требует 1—2 *мл* образца. Метод весьма чувствителен. Спектральные методы применяют для анализа золы, катализаторов и различных порошков, а также металлов и сплавов, используемых в нефтяной пром-сти. Саблина

30205. **Расчетный способ определения состава природного газа по его физическим параметрам. Бём** (Stanovenie ekvivalentného zloženia zemného plynu výpočtom z hodnot jeho fyzikálnych konštánt. Böhm K.), Paliva, 1957, **37**, № 10, 333—336 (словацк.; рез. нем., русск.)

Предложен способ определения хим. состава природного газа, зная только его высшую теплотворность и относительный вес по воздуху (отнесенные к сухому газу), а также содержание в нем CO_2. По системе ур-ний вычисляется содержание азота и суммы предельных углеводородов, причем эта сумма выражается в объемных процентах «эквивалентного» углеводорода.
К. З.

30206. **Количественное определение содержания сернистых соединений в нефтяных дистиллятах. Каримов А. К.**, Тр. Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, 1957, вып. 105, 58—60

Для установления приблизительного процентного содержания S-соединений в нефтяных фракциях (r) можно пользоваться ф-лой $r = dM/32$, где d — содержание S во фракции (в %), M — мол. вес. (32 ат. вес S). Ф-ла выведена на основе предположения, что все S-соединения содержат 1 атом S и по мол. весу близки к углеводородам той фракции, в которой они присутствуют.
Е. Покровская

30207. **Метод и прибор для ускоренного определения фактических смол в топливах. Бударов И. П.**, Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 10, 66—71

Сущность ускоренного метода определения фактич. смол в топливах (ГОСТ 8489-57, вводимый в действие с 1.VII.58) состоит в пропускании через определенный объем топлива определенного же кол-ва водяного пара при постоянных т-ре и времени нагревания. Для бензинов, топлива Т-1 и тракторных керосинов берутся навески соответственно 25, 20 и 10 *мл*. Продолжительность анализа по сравнению с ранее существовавшим методом (ГОСТ 1567-56) сокращается в 2—3 раза. Даны подробное описание и схема прибора; приведены сравнительные результаты определения смол в бензинах и топливах по предлагаемому методу и по ГОСТ 1567-56.
Н. Щеголев

30208. **Определение серы в жидких топливах с помощью лампы с нитяным фитилем. Батлс** (Determination of sulfur in petroleum distillates with the thread wick lamp. Battles Willis R.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 9, 1338—1346 (англ.)

S определяют в аппарате, состоящем из лампы с калиброванной пипеткой для анализируемого образца, оканчивающейся трубкой для фитиля из белой хлопчатобумажной нитки. Фитильную трубку с помощью корковой пробки вставляют в ламповое стекло, оканчивающееся газоотводной трубкой, опущенной в 1%-ный р-р H_2O_2. Для проведения анализа берут 20 *мл* р-ра H_2O_2. Образец (0,1—0,2 *мл*) сжигают в контролируемой атмосфере: 30—40% O_2 и 60—70% CO_2. Для топлив, содержащих большое кол-во ароматич. соединений, рекомендуется работать с более низким содержанием O_2. Замер кол-ва сгоревшего образца ведут по делениям пипетки, причем сжигание можно прекратить в любую минуту, вынув фитильную трубку. После окончания сжигания через лампу прокачивают в течение 5 мин. воздух для удаления растворенного CO_2. Анализ занимает 12—15 мин. Кол-во S определяется титрованием образовавшейся H_2SO_4 р-ром NaOH. Если в исследуемом образце содержатся галоиды или другие кислые соединения, то после титрования щелочью кол-во S определяют с помощью турбидиметрич. метода с $BaCl_2$, который позволяет определять содержание S ниже 0,05%. Полученные результаты сравнивали с результатами, полученными при использовании метода ASTM. Результаты анализа известных смесей тиофена и изооктана показали, что предлагаемый метод дает более точные результаты, особенно в тех случаях, когда испытуемый образец содержит элементарную S или некоторые виды летучих сернистых соединений.
Н. Лапидес

30209. **Определение общего содержания серы в нефтепродуктах. Метод сжигания и титрования этилендиаминтетраацетатом натрия. Хинсварк, О'Хара** (Determination of total sulfur in petroleum products. Combustion and disodium ethylenediamine tetraacetate titrimetric method. Hinsvark O. N., O'Hara Francis J.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 9, 1318—1322 (англ.)

Предлагается метод определения S в жидких нефтепродуктах (Н) путем сжигания нескольких граммов Н в открытой кварцевой трубке. Н впрыскивают в трубку с помощью распылительной горелки Бекмана и они сгорают в атмосфере H_2 и O_2. Получающиеся в результате сжигания SO_2 улавливается и переводится в H_2SO_4 6%-ным р-ром H_2O_2. Кол-во H_2SO_4 определяется путем добавления $Ba(CH_3COO)_2$ и титрованием избыточного кол-ва Ba стандартным р-ром этилендиаминтетраацетата натрия. Метод был проверен, и показано, что с его помощью можно определять S в самых разнообразных Н: низкокипящих, содержащих большое кол-во ароматич. соединений, высококипящих без предварительного разбавления, Н с различной вязкостью. Сжигание 5—7 *г* Н требует 3—10 мин. в зависимости от летучести и вязкости образца.
Н. Лапидес

30210. **Экспресс-метод анализа бензинов. Вагнер, Реснер, Кюнханс, Хюттиг** (Versuch einer Schnellanalyse im Benzinbereich. Wagner Manfred, Rösner Hedwig, Kühnhanss Gerhard, Hüttig Erhard), Chem. Technik, 1957, 9, № 7, 407—409 (нем.)

Разработан экспресс-метод колич. определения в бензинах парафиновых (П), 5- и 6-членных нафтеновых (Н) и ароматич. углеводородов (А). Анализируемый бензин (Б) предварительно обрабатывают 85%-ной H_2SO_4 и 10%-ным р-ром NaOH для очистки от незначительных кол-в олефинов, кислых и основных в-в, мешающих определению. 200 *мл* очищ. Б с помощью спец. дистилляционной колонны эффективностью 11 теоретич. тарелок разгоняют на 15 фракций, выкипающих от 36,0 до 160,0°. Для каждой из полученных фракций определяют плотность, коэф. рефракции и уд. дисперсию. Для определения плотности незначительных кол-в фракций, разработан расчетный метод. На основании полученных данных содержание П, Н и А в Б рассчитывают с помощью составленных номограмм. Ошибка определения П, Н и А не превышает 3,0%, 1,5% и 0,6% соответственно. Продолжительность определения ~10 ч. Метод рекомендован для контроля произ-ва синтетич. бензинов.
А. Немодрук

30211. **Проба на масляное пятно для обнаружения загрязнений и расхода присадок в маслах при работе двигателя. Гейтс, Бергстром, Ходжсон, Уэндт** (Oil-spot test reveals additive depletion and oil contamination. Gates V. A., Bergstrom R. F., Hodson T. S., Wendt L. A.), SAE Journal, 1955, 63, № 6, 32—36 (англ.)

Описана простая и быстрая проба для установления изменений моторных масел в процессе работы двигателя. Проба представляет собой модификацию метода хроматографии на бумаге и заключается в нанесении капли испытуемого масла на мягкую, нейтр. фильтровальную бумагу с последующей обработкой различными индикаторами. Приведены фотографии хроматограмм, полученных для различных масел, отработанных в условиях различных режимов.
Б. Хомутов

30212. **Из английской практики отбора проб битумных дорожно-строительных смесей. Темме** (Aus der englischen Praxis der Probenahme von bituminösem Straßenbaumischgut. Temme Th.), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1957, 8, № 2, 42—45 (нем.)

Приведенные данные анализов проб битуминозных дорожно-строительных смесей показывают, что при тщательном отборе проб согласно существующих инструкций получаются близко совпадающие результаты. Наибольшие расхождения между результатами анализа проб, отобранных на смесительных установках и на месте укладки, получаются при крупнозернистых смесях, причем большое значение имеет кол-во отобранной пробы. Указывается на необходимость дальнейшего уточнения кол-ва пробы, особенно для крупнозернистых дегтевых и битумных смесей. А. Кузьмина

30213 К. **Селективная очистка минеральных масел.** Сукнаровский (Selektywna rafinacja olejów mineralnych. Suknarowski Stefan. Stalinogród, Wydawn. Gorn.-Hutn., 1955, 79, 1 nlb., s., il., 4.40 zl.) (польск.)

30214 Д. **Влияние физических свойств минеральных масел на их смешиваемость с хладоагентом «Фреон 22» (CHF_2Cl).** Лёфлер (Der Einfluß der physikalischen Eigenschaften von Mineralölen auf deren Mischbarkeit mit dem Kältemittel Frigen 22. (CHF_2Cl). Löffler Hans-Jürgen. Abhandl. Dtsch. Kältetechn. Vereins, 1957, № 12, 112 S.) (нем.)
См. реф. 30198.

30215 С. **Нефтепродукты. Определение температуры застывания** (Teplota tuhnutí). Чехосл. ст. 656167; 1956 (чешск.)

30216 С. **Определение кислотных и основных чисел (числа нейтрализации) в нефтепродуктах колориметрическим титрованием с индикатором** (Determination of acid and base numbers (neutralization value) of petroleum products by colour indicator titration). Англ. ст. B. S. 2834; 1957 (англ.)

30217 С. **Содержание серы в нефтепродуктах. Определение в бомбе** (Teneur en soufre. Méthode à la bombe). Бельг. ст. 52.046; 1956 (франц., флам.)

30218 С. **Определение содержания тетраэтилсвинца в жидких летучих топливах, в частности, в нефтяных бензинах** (Détermination de la teneur en plomb tétraéthyle des combustibles liquides volatils (en particulier des essences de pétrole). Фр. ст. M 07—014; 1956 (франц.)

30219 С. **Испытание жидких топлив. Докторская проба** (Prüfung flüssiger Brennstoffe. Doctortest). Ст. ФРГ 51765; 1957 (нем.)

30220 С. **Жидкие горючие. Требования к котельным топливам** (Flüssige Brennstoffe. Heizöle. Mindestanforderungen). Ст. ФРГ 51603; 1957 (нем.)

30221 С. **Масла смазочные. Метод определения коксуемости по Конрадсону** (Conradsonovo karbonisační číslo). Чехосл. ст. 656210; 1956 (чешск.)

30222 С. **Испытание смазочных материалов. Определение температуры вспышки в открытом тигле (по Маркусону)** (Prüfung von Schmierstoffen. Bestimmung des Flammpunktes im offenen Tiegel (nach Marcusson). Ст. ФРГ 51584; 1957 (нем.)

30223 С. **Парафины и церезины. Метод определения содержания масла** (Obsah oleje). Чехосл. ст. 657015; 1956 (чешск.)

30224 С. **Определение пенетрации петролатумов** (Pénétration des pétrolatums). Бельг. ст. 52.065; 1956 (франц., флам.)

30225 С. **Определение пенетрации консистентных смазок** (Pénétration des graisses). Бельг. ст. 52.063; 1956 (франц., флам.)

30226 П. **Процесс и аппарат для расщепления находящихся в жидком состоянии углеводородов или их содержащих веществ.** Крёпелин (Verfahren und Vorrichtung zur Spaltung von Kohlenwasserstoffen oder solche enthaltenden Substanzen im flüssigen Zustand. Kroepelin Hans) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 960657, 28.03.57

Патентуется процесс расщепления жидких углеводородов или их содержащих в-в с помощью электрич. дуг, образующихся в жидком слое между твердыми токонесущими дуговыми электродами (Э) и вспомогательными электродами (ВЭ), перемещающимися под влиянием выделяющихся газов, отличающийся тем, что в качестве ВЭ применяются стержни любого сечения, толщина которых превышает расстояние до двух Э. ВЭ в своей части, повернутой к Э, могут иметь шарообразную форму или зубцеобразные вырезы. В качестве ВЭ можно применять формованные электроды с естественными или искусств. порами. Аппарат для проведения процесса представляет собой сосуд с крекируемой углеводородной жидкостью, вблизи дна которого, предпочтительно параллельно поверхности дна, устанавливают 2 ряда расположенных в шахматном порядке жестко укрепленных Э; над ними, на каждые два Э противоположного знака расположен один ВЭ в виде коромысла таким образом, что он в нижнем своем положении может частично или полностью накладываться на два Э или свободно входит между ними. Даны схемы.

М. Пасманик

30227 П. **Улучшенный метод конверсии углеводородов.** Хакмут (Método mejorado para la conversión de hidrocarburos. Hachmuth Kehl Henry) [Philips Petroleum Co.]. Мекс. пат. 55270, 14.03.55

Метод конверсии углеводородов, при котором инертный огнеупорный теплоноситель с частицами сферич. формы движется через 2 камеры: камеру нагревания и реакционную камеру. Через эти камеры пропускают два потока различных углеводородов — один в осевом направлении, другой в периферийном. В результате р-ции конверсии углеводородов получают нужный продукт, который отбирают в верхней части реакционной камеры.

Ю. Ветошкин

30228 П. **Каталитический крекинг углеводородов в движущемся слое твердых частиц при различных температурах.** Берг (Process for treating hydrocarbons in a moving bed with solid particles at different temperature levels. Berg Clyde H. O.) [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2759878, 21.08.56

Поток, содержащий катализатор крекинга (SiO_2-Al_2O_3), в виде достаточно компактного слоя под действием силы тяжести опускается через зону регенерации (I) в реакционную зону, имеющую 2 температурных уровня — более низкий 150—370° (II) и более высокий 370—650° (III). Перед поступлением в I катализатор активируют, обрабатывая его паром. После I происходит разделение на 2 потока, поступающих соответственно в II и в III. Отработанный катализатор собирают и вводят в I. Смесь углеводородов с примесью углеводородных соединений, содержащих S, O и N, кипящую при т-рах кипения бензина, нагревают и в газообразном состоянии пропускают через III и II противотоком к катализатору. Полученный продукт выводят из II, охлаждают и хотя бы частично конденсируют. Часть конденсата вводят между II и III. При этом он снова испаряется и проходит с парами загруженной смеси через II. Кол-во конденсата регулируют таким образом, чтобы поддерживать в II нужную т-ру и сохранять соотношение теплосодержаний катализатора и жидкости равным 0,1—0,95. При обработке фракций газойля с примесью углеводородных N- и S-содержащих соединений, т-ру в II держат на уровне 204—357° (абсорбируются соединения N), а в III 427—565° (крекируется газойль).

М. Пасманик

30229 П. **Процесс и сепаратор для отделения частиц твердого катализатора при переработке нефтяных углеводородов. Эрон** (Process and separation apparatus for use in the conversions of hydrocarbons. Eron Alan H.) [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2759877, 21.08.56

Для извлечения мельчайших твердых частиц катализатора при различных процессах переработки нефти с псевдоожиженным катализатором (каталитический крекинг, реформинг) из паров образовавшихся продуктов или топочных газов, газовый поток направляют в удлиненную трубку (в виде перевернутого U) под таким углом, чтобы он изменил свое направление. При этом часть суспендированных частиц отделяется под действием силы тяжести. Газовый поток поднимается по одному колену трубки и попадает в электростатич. поле, образованное двумя электродами — заземленным (решетка из толстой проволоки или стержней) и изолированным (очень тонкая нихромовая или никелевая сетка с размером отверстия 1—2,5 *см*), к которому приложено напряжение в 9500—25 000 *в*, достаточно высокое для ионизации газового потока. При этом твердые частицы получают электрич. заряд и, подходя к третьему электроду, представляющему собой изолированный фильтр (пористая стальная плита или сетка) с потенциалом того же знака, но большей величины (30 000 *в*), отталкиваются и по второму колену трубки падают вниз. Газы, освобожденные от частиц катализатора, выходят через фильтр.

М. Пасманик

30230 П. **Гидроформинг с псевдоожиженным катализатором. Фриц, Мозер, Николай, Николсон** (Fluid hydroforming. Fritz Robert J., Moser John F., Jr, Nicolai Lloyd A., Nicholson Edward W. S.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2760910, 28.08.56

Гидроформинг нефтепродуктов (НП), преимущественно с т-рой кипения в пределах моторных топлив, осуществляют контактированием НП в реакторе (Р) со слоем (С) псевдоожиженного катализатора (К), состоящего в основном из окиси металла VI группы на носителе, при 454—510°, 3,5—35 *ат* и вес. отношении К : НП = 0,5—1,5. Усовершенствование заключается в следующем: поток К непрерывно выводят из Р, отпаривают (или нет), вводят в отдельный регенератор, где регенерируют, выжигая углеродистые отложения при напр. 593—704°, выводят из регенератора, отпаривают, подают в высокоскоростной поток богатого H_2 газа, который транспортирует поток К в Р выше С в течение < 10 сек. и одновременно восстанавливает К, причем газы, поступающие с потоком К, войдя в Р, отделяются от К и смешиваются с парами продукта р-ции НП над С, а К быстро оседает на С. Поток К можно транспортировать выше С в условиях непрямого теплообмена с С, напр. по трубопроводу, проходящему через С снизу вверх. Приложены технологич. схемы.

А. Ревикович

30231 П. **Объединенный процесс обессеривания и каталитического реформинга. Мак-Ларен** (Combination desulfurization and catalytic reforming process. MacLaren Donald D.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2760905, 28.08.56

Патентуется процесс обессеривания и улучшения качества S-содержащей фракции нефтяного дистиллята (Ф). Критич. т-ра Ф 204—370°, пределы выкипания 38—260° (93—204°). Ф пропускают в зону каталитич. очистки в присутствии Н (т-ра 260—399°) при достаточно высоком давлении для сохранения Ф в жидком состоянии при т-ре несколько ниже критической. При этом S-соединения превращаются в H_2S. Гидрированную Ф охлаждают при постоянном давлении до т-ры на 13—27,5° ниже критической и отделяют жидкую фазу от газообразной при высоком давлении. Затем жидкую фазу выводят из зоны сепарации и создают давление, соответствующее условиям каталитич. реформинга (Р). Газообразную фазу охлаждают, конденсируя находящиеся в ней углеводороды и при атмосферном давлении отделяют их от несконденсировавшейся части и H_2S. Конденсат доводят до давления, требуемого при Р, добавляют к жидкой фазе и вводят в зону Р, получая продукт Р и газ, богатый водородом. Часть этого газа вводят в зону Р, а часть в зону гидрирования. М. Пасманик

30232 П. **Удаление фтора из продуктов реакции алкилирования. Диксон** (Defluorination of reaction. products. Dixon Rolland E.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2759032, 14.08.56

При непрерывном процессе алкилирования низкокипящего изопарафинового углеводорода с низкокипящим олефиновым углеводородом в присутствии катализатора, содержащего HF, продукт р-ции из зоны алкилирования поступает в зону разделения, где разделяются жидкие углеводородная (I) и HF-фракции. I переходит в первую зону дистилляции, в которой отделяется газообразная фаза (II) (HF и низкокипящие углеводороды) и жидкая фаза (III) (вышекипящие парафиновые углеводороды, органич. соединения F и не вступившие в р-цию низкокипящие парафиновые углеводороды). II охлаждают, конденсируют и разделяют полученную жидкость на 2 фазы: HF и углеводороды (IV), HF возвращают в зону разделения, часть IV — в первую зону дистилляции и пропускают остаток IV во вторую зону дистилляции, получая из нее низкокипящий парафиновый углеводород. III нагревают до 157—288° для разложения F_2-органич. соединений. При этом образуются легкие углеводороды и газообразная HF, которые для использования их теплосодержания вводят в первую зону дистилляции. Освобожденную от F жидкую фракцию вводят в третью зону дистилляции, получая 2 фазы — газообразную (не вступившие в р-цию низкокипящие изопарафиновые углеводороды) и жидкую (освобожденные от F вышекипящие парафиновые углеводороды). Для удаления следов F-органич. соединений, последнюю фракцию контактируют с бокситом.

М. Пасманик

30233 П. **Гидрирование при низком давлении и регенерация катализатора водородом. Хеммингер** (Low pressure hydrogenation and hydrogen regeneration of the catalyst. Hemminger Charles E.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2757128, 31.07.56

Патентуется процесс гидрогенизации олефиновых, диолефиновых, ароматич., алкилароматич. углеводородов и кислородсодержащих соединений с катализатором (К) Pt на активированной окиси алюминия, содержащей небольшое кол-во HF, в псевдоожиженном слое. Сырье подается в реакционную зону хотя бы частично в виде жидкости, туда же поступает водородсодержащий газ. Т-ра в зоне р-ции 260—288°, давл. 7—35 *кг/см²*, при этом исключена деструктивная гидрогенизация и возможен достаточно длительный контакт для осуществления р-ции. К движется под действием силы тяжести, непрерывно выходит из зоны р-ции и поступает в зону регенерации, расположенную ниже. Там К, также находящийся в псевдоожиженном состоянии, при высоких т-ре и давлении подвергается действию водорода до удаления углеродсодержащих в-в, отложившихся на нем в зоне р-ции. Регенерированный К снова поступает в зону р-ции, откуда получают готовый гидрированный продукт.

М. Пасманик

30234 П. **Применение карбонила никеля в процессе гидрирования, обессеривания и газификации угле-**

родистых материалов. Мейленд (Process using nickel carbonyl in hydrogenation, desulfurization and gasification of carbonaceous materials. Mayland Bertrand J.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2756194, 24.07.56

Предложен способ переработки углеродистых материалов (УМ) в жидкие углеводороды, кипящие в пределах бензина, и газ, содержащий CO и H_2, с катализатором $Ni(CO)_4$ (I). Исходная смесь УМ, водорода и углеводородного пастообразного масла (ПМ), содержащего I, направляется в зону гидрогенизации (ЗГ), где часть УМ гидрируется, а I под действием т-ры превращается в Ni (II) и CO. Бензиновые углеводороды, образующиеся в ЗГ, выделяются как продукт процесса; тяжелый продукт гидрирования подвергается дистилляции с паром для выделения ПМ и остатка (О), в последнем, в осадке остается II. Выделенное ПМ контактируется затем с потоком газа, содержащего I растворяющийся в ПМ. Часть ПМ, с растворенным в нем I смешивается с О и направляется на газификацию паро-кислородным дутьем под давлением. В зоне газификации I превращается во II и CO, и образуется газ, содержащий значительное кол-во CO и H_2; при охлаждении полученного газа из II и CO снова образуется I; в парообразном состоянии и при контактировании газа с ПМ I снова растворяется в ПМ. Часть полученного газа выводится как продукт процесса, а другая его часть направляется на каталитич. конверсию CO для получения H_2, который используется в ЗГ. Кол-во I составляет 0,1—1 (0,1—0,5) вес.% от ПМ. Гидрирование УМ проводится при т-ре 400—540° (433—480°), давл. 70—700 (350—550) *ат*, при расходе H_2 0,3—1,56 (0,62—0,94) *м³* на 1 *кг* сырья и времени контакта 0,25—8 (1—3) часа. Газификация ведется при т-ре 760—1650° (980—1090°), при времени контакта 0,1—10 (1—5) сек. и давл. 1—20 (2—7) *ат*; охлаждение газа производится до т-ры 150° (90—150°). В качестве УМ могут использоваться каменные угли, горючие сланцы и остатки нефтепереработки. Если УМ содержат S-соединения, то при гидрировании они превратятся в H_2S и последний должен выводиться из системы. Процесс может производиться без стадии гидрогенизации и включать только газификацию в указанных выше условиях для получения газа, содержащего значительное кол-во CO и H_2. Приведена схема процесса. В. Кельцев

30235 П. Способ улавливания легких углеводородов из отходящих газов. Вермоузек (Způsob získávání lehkých uhlovodíků z odpadních plynů. Vermouzek Čestmír). Чешск. пат. 85693, 15.06.56

Способ улавливания легких углеводородов (ЛУ) из отходящих газов, напр. газов крекинга, путем их абсорбции и последующей фракционной дистилляции абсорбента, с применением в качестве абсорбента ЛУ, отличается тем, что на абсорбцию поступает фракция ЛУ, выделенная из исходного газа, а насыщ. абсорбент подвергается фракционированию, причем т-ры в обоих колоннах > 13,5°. Основной продукт, получаемый из дистилляционной колонны, может быть подвергнут отдельной разгонке. Дан пример улавливания этилена из крекинг-газа при давлениях в колоннах 28—30 *ата*; приведены составы газов и технологич. режим процесса. К. З.

30236 П. Удаление органических сернистых соединений из газов. Гейнс (Removal of organic sulfur compounds from gases. Gains Wilfred C.) [Chemical Construction Corp.]. Пат. США 2762452, 11.09.56

Для удаления органич. S-компонентов из углеводородного газа последний высушивают и затем пропускают через слой силикагеля (или контактируют с ним) при комнатной т-ре. S-соединения адсорбируются гелем, а затем десорбируются при нагревании геля до 300—700°. Десорбция может быть осуществлена также путем пропускания через отработанный силикагель сухого воздуха, нагретого до 300—500°. Г. Марголина

30237 П. Крекинг тяжелых углеводородов на инертных твердых частицах. Адамс (Cracking of heavy hydrocarbons with inert solids. Adams Clark E.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2756195, 24.07.56

Предложен метод крекинга тяжелых углеводородных масел в псевдоожиженном слое инертных, неорганич. твердых частиц (ТЧ), с высоким сопротивлением истиранию (песок, металлич. или керамич. зерна с размером частиц ~150 μ и кажущейся плотностью 1,2—4). Сырье вводится в псевдоожиженный слой в кол-ве 0,1—4 вес. ч. в час на 1 вес. ч. ТЧ; в нижнюю часть реакционной зоны (РЗ) вводится также газ-разбавитель; общая скорость газов и паров в слое составляет 0,6—1,5 *м/сек* (она не должна превышать скорости уноса ТЧ). В псевдоожиженном слое ТЧ в РЗ происходит сдирание отложений кокса с ТЧ и частицы кокса (КЧ) уносятся продуктами р-ции и газом-разбавителем из слоя. Увлеченные газовым потоком ТЧ отделяются от потока газов и суспендированных в нем КЧ в верхней части РЗ, а газ и КЧ проходят в разделительную зону, расположенную в верхней части РЗ и имеющую ту же т-ру, что и сектор РЗ, где КЧ отделяются от газов. Часть выделенных КЧ направляется во внешнюю зону сжигания, куда вводится также O_2-содержащий газ, для сжигания КЧ и снабжения РЗ полученным теплом, передаваемым псевдоожиженному слою через теплообменную поверхность. Приведена схема реактора. В. Кельцев

30238 П. Процесс обработки нефтяного газа для получения дешевого городского газа. Старк (Procédé de traitement du gaz de pétrole en vue de l'obtention à bas prix d'un gaz de caractéristiques données. Stark Virgil). Франц. пат. 1122516, 10.09.56

Для получения городского газа из содержащих тяжелые углеводороды (У) нефтяных фракций последние газифицируют при 810—920°; образующиеся при горении горячие газы используются для окисления углеродистых отложений. Полученные газообразные продукты крекинга компримируют при соответствующем давлении (напр., 21 *кг/см²*), постепенно охлаждают, извлекают сконденсировавшиеся и вышекипящие компоненты и фракционируют. Несконденсировавшиеся газообразные продукты крекинга смешивают с газами, образовавшимися при горении, или с дымовыми газами для получения городского газа с соответствующими свойствами. Для произ-ва газа с высоким содержанием H_2 и с небольшим уд. весом из тяжелых нефтяных фракций или из нефтяного или заводского газа последний очищают, компримируют, охлаждают, извлекают содержащиеся в нем высшие У. Несконденсировавшийся газ подвергают каталитич. обработке для превращения оставшихся У в газ с большим содержанием H_2 (~ 70%) и CO. Содержание H_2 затем повышают до 97% конверсией CO с водяным паром, удаляют CO_2; H_2 используют главным образом для синтеза аммиака. Часть ранее выделенных высших У подвергают каталитич. обработке для получения газа с невысокой теплопроизводительностью и обогащают его другой частью высших У. Часть высших У поступает в продажу, чем снижается стоимость городского газа. Г. Марголина

30239 П. Способ и приспособление для получения газа с высокой теплопроизводительностью из углеводородных масел. Карл (Verfahfen und Einrichtung zur Erzeugung eines Gases mit hohem Heizwert aus Kohlenwasserstoffölen. Karl Alfred) [Heinrich Koppers G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 947730, 18.10.56

Предлагается способ получения газа с высокой теплопроизводительностью из углеводородных масел конверсией углеводородных паров с O_2 и водяным паром при повышенной т-ре. Сырье (С) нагревается в трубчатой печи под давлением без существенного испарения до т-ры между 200 и 400° и поступает в эвапоратор, где в свободном пространстве происходит его испарение в присутствии O_2 и водяного пара. При этом давление снижается настолько, чтобы все составные части С, способные испаряться, перешли в парообразное состояние, а жидкий остаток распылился на мельчайшие капельки, создавая туман. Образующаяся в результате снижения давления смесь нефтяных паров и тумана реагирует при т-ре, повышающейся не более чем до 800°, с O_2 и водяным паром, добавляемым в ограниченном кол-ве до или после снижения давления. Реакционная смесь, образующаяся в результате взаимодействия с O_2, при той же т-ре контактируется с избытком H_2 или газом, его содержащим, предпочтительно с частью полученного целевого газа. Часть O_2 и водяного пара, в кол-ве до 40%, предпочтительно однако не более 5% от общего кол-ва, необходимого для превращения нефтяного С, добавляется к нему до поступления С в трубчатую печь. Неиспарившуюся часть С целесообразно перед взаимодействием с H_2 охлаждением удалить из реакционной смеси. Время пребывания реакционной смеси в эвапораторе при взаимодействии с O_2 не превышает 20, предпочтительно 10 сек. Введение H_2 или газа, его содержащего, в эвапоратор, в данном случае в часть потока, производится так, чтобы в эвапораторе в направлении потока достигался в основном одновременный подъем т-ры. Приспособление для проведения процесса состоит из эвапоратора, состоящего из 2 зон, наполненного, по крайней мере частично, насадкой, предпочтительно керамич. Насадка, по крайней мере частично, состоит из ускорителей р-ции, в частности из сероустойчивой, обладающей каталитич. действием массы. В эвапораторе поддерживается нормальное давление или разрежение. Приводится обоснование выбранных условий процесса, схема и описание его.

Б. Энглин

30240 П. Получение газов, содержащих окись углерода и водород, из жидких или газообразных углеводородов. Штарк (Production of gases containing carbon monoxide and hydrogen from liquid gaseous hydrocarbons. Stark V.). Англ. пат. 728439, 20.04.55

Описана конструкция аппарата для получения горючих газов с высоким содержанием CO и H_2, используемых для восстановления металлов, напр. Fe, из руд, из смеси жидких или газообразных углеводородов (пропана, бутана, природных газов, нефтяных фракций), водяного пара и воздуха. Смесь проходит последовательно через концентрически расположенные цилиндры, изготовленные из никелевой стали, и затем через кольцевое пространство из жаропрочного материала, напр. из карбида кремния, заполненное катализатором из окиси металла. Обогревание ведут за счет сжигания газа; т-ра 900—1220°. Аппарат оборудован смесителем, в котором компоненты смеси перемешиваются с помощью ультразвукового вибратора. В аппарате предусмотрена также возможность отбора из разных зон газа с различной теплотворностью.

А. Ровинский

30241 П. Способ получения синтез-газа в двигателях внутреннего сгорания при одновременном получении механической энергии. Сесич (Verfahren zur Gewinnung von Synthesegas in Verbrennungskraftmaschinen unter gleichzeitiger Gewinnung mechanischer Energie. Szeszich Lajos von) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 956846, 24.01.57

Указанный способ осуществляется путем р-ции смеси углеводородных газов или тумана с O_2 в кол-ве, недостаточном для полного сгорания. Двигатель начинает работать на смеси при добавлении O_2 или O_2-содержащих газов, затем постепенно подвод последних уменьшается, а подача углеводородной смеси увеличивается. В начале работы в двигатель дополнительно вводят агент, уменьшающий интенсивность горения: CO_2 или высшие углеводороды.

М. Пасманик

30242 П. Производство сульфоната. Брей (Sulfonate manufacture. Bray Ulric B.) [Bray Oil Co.]. Пат. США 2746987, 22.05.56

Патентуемый метод произ-ва маслорастворимых сульфонатов металлов состоит в сульфировании смазочного масла (ароматич. углеводороды с т. кип. $> 315°$) дымящей H_2SO_4 при т-ре $< 60°$. Получается масло с содержанием 10—30% сульфоновых к-т. К нему добавляют воду в кол-ве достаточном для прекращения р-ции и р-ритель ароматич. углеводородов для лучшего разделения слоев. Фазу, содержащую сульфированные масла и р-ритель, отделяют, нейтрализуют водн. р-ром NH_4OH и добавляют полярный р-ритель — спирт или амин — содержащий не менее 6 атомов С в молекуле, смешивающийся во всех отношениях с водой и растворяющий масло. Образуются 2 фазы — водн., содержащая соли NH_4, и органич., содержащая сульфонаты. Последнюю отделяют и нагревают с соединением основного металла ($Ca(OH)_2$, NaOH, $Ba(OH)_2$), в результате чего получается сульфонат соответствующего металла. NH_3 и р-ритель улавливают и возвращают в процесс.

М. Пасманик

30243 П. Способ химической очистки нефтяных фракций и аналогичных продуктов. Загер (Verfahren zur chemischen Raffination von Erdölfraktionen und verwandten Stoffen. Sager Friedrich). Пат. ФРГ 958415, 21.02.57

Усовершенствование хим. очистки нефтяных фракций, продуктов переработки сланцевых, каменноугольных смол и проч. состоит в том, что для отчетливого и быстрого разделения полученных при очистке рафината и экстракта (напр., кислого гудрона) применяются один или несколько циклонов; при этом промежуточные насосы и отстойники не требуются. При применении циклонов очистка газообразных при атмосферном давлении углеводородов осуществляется в жидкой фазе под повышенным давлением. Дана схема процесса.

Г. Марголина

30244 П. Непрерывный метод сернокислотной очистки нефтепродуктов. Кимура [Нихон сэкию кабусики кайся]. Японск. пат. 5531, 2.09.54

Если при сернокислотной очистке вязких смазочных масел перед центрифугированием для отделения кислого гудрона добавлять к маслу щелочь (NaOH или KOH) с конц-ией 15—40° Bé в кол-ве 0,1—1,5%, то при этом увеличивается полнота отделения кислого гудрона и улучшается качество масла. Так, при очистке масла с вязкостью 110 *сст* при 50° при добавлении р-ра NaOH с конц-ией 30° Bé в кол-ве 0,2% кислотное число масла снижается до 2,5 и улучшается прозрачность масла; содержание масла в кислом гудроне уменьшается на 20%. Кислый гудрон за счет теплоты, выделяющейся при р-ции нейтр-ции, нагревается и становится менее вязким, вследствие чего можно непрерывно откачивать его в процессе очистки.

Ю. Ермаков

30245 П. Процесс каталитической очистки под давлением низкокипящих углеводородов (Procédé de raffinage catalytique sous pression d'hydrocarbures à bas point d'ébullition) [Badische Anilin- et Soda — Fabrik A.-G.]. Франц. пат. 1121045, 19.07.56

Патентуется каталитич. очистка низкокипящих углеводородов, таких как сырые бензол, бензин, освети-

тельный керосин, водородом, содержащим CO. В реакционную зону (РЗ) подают 0,2—2,5 *м³* H_2, содержащего CO (парц. давление H_2 10—60 *атм*), и 0,3—2,5 *кг* исходного сырья на 1 *л* каталитич. объема в час при 280—450° на входе в РЗ. В процессе очистки CO реагирует с таким кол-вом H_2, что т-ра в РЗ поднимается не менее чем на 10° и не более чем на 50°. В качестве катализаторов применяются: а) соединения металлов V, VI и VIII групп периодической системы, нанесенные либо на активные синтетич. носители (т-ра на входе в РЗ 280—350°), либо на природные носители (т-ра на входе в РЗ 330—420°); б) соединения металлов I—IV и VII групп (т-ра на входе в РЗ 350—450°), напр. активный глинозем, содержащий 10% сернистого молибдена и сернистого кобальта (молярное отношение 3 : 1); сернистый молибден и сернистый никель (молярное отношение 2 : 1). Г. Марголина

30246 П. Способ повышения качества крекинг-бензинов путем обработки пятиокисью фосфора. Хамнер (Process for improving engine cleanliness characteristics of cracked gasolines by treating with phosphorus pentoxide. Hamner Glen P.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2756181, 24.07.56

Способ предусматривает удаление S-соединений, повышение октанового числа и снижение содержания смол. Предварительно дебутанизированный крекинг-дистиллят разделяется на две фракции: 30—120° и 120—220°. Каждая из этих фракций обрабатывается P_2O_5 в жидкой фазе при 30—120° (40—65°) скорости 0,2—1 объем/1 объем/катализатора в 1 час. При этом происходит полимеризация и конденсация нежелательных компонентов, в частности, диолефинов. Затем обработанные P_2O_5 фракции для отделения высококипящих продуктов, полученных при обработке, перегоняются, после чего смешиваются между собой. И. Рожков

30247 П. Переработка кислых гудронов. Брей, Ворхис (Conversion of acid sludges. Bray Ulric B., Voorhees Vanderveer) [Bray Oil Co.]. Пат. США 2754192, 10.07.56

Кислый гудрон, полученный при обработке минеральных масел конц. или дымящей H_2SO_4 и содержащий растворенные органич. в-ва, нейтрализуют, инжектируя его под давлением 0,7—3,5 *кг/см²* в струю газообразного NH_3, движущуюся с большой скоростью под давл. 7—35 *кг/см²*. Затем в зоне нейтр-ции (ЗН) происходит диссоциация до частиц диам. 10—100 μ и нейтр-ция. Образуется $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4-соли органич. к-т в тонкораздробленном состоянии. Одновременно за счет теплоты нейтр-ции происходит испарение воды и летучих органич. в-в. Пар и пыль конденсируются вне ЗН; конденсат в форме струи возвращается в ЗН, где снова испаряется. Тяжелые кислые гудроны разбавляют р-рителями, которые после нейтр-ции конденсируют отдельно и снова используют в процессе. NH_3 подается в избытке (5—50%) по сравнению с кол-вом, нужным для нейтр-ции H_2SO_4. За счет его испарения происходит снижение т-ры крайне экзотермичной р-ции нейтр-ции, однако, в начале процесса (или при необходимости испарения р-рителей) его можно предварительно подогревать до 260°. Полученный продукт может быть использован в качестве удобрения. М. Пасманик

30248 П. Избирательная обработка растворителями при сольвентной депарафинизации. Форд (Selective use of solvent components in solvent dewaxing. Ford Lloyd J.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2760904, 28.08.56

Депарафинизацию (ДП) парафинистого масла (М) при помощи двух р-рителей, из которых один является осаждающим парафин (П) кетоном (К) (преимущественно метилэтилкетоном (I)), а второй — ароматич. р-рителем (АР) (преимущественно толуолом (II)), производят ступенчато: охлаждают М, добавляют к нему порцию К, охлажденную до примерно такой же т-ры, для осаждения из М части П; в следующей ступени охлаждают смесь М, П и К до более низкой т-ры и добавляют новую порцию К, охлажденную до примерно такой же т-ры, и так далее до добавления всего предназначенного кол-ва К и достижения желаемой т-ры ДП, после чего добавляют все предназначенное кол-во АР, охлажденное до примерно такой же т-ры, и отделяют выпавший П. Для ДП можно брать 50—70 I на 30—50 II (об.%) и всего 2—8 I + II на I (об. ч.) М. Пример. ДП I М (d_{16}^{16} 0,865, вязкость 9 *сст* при 99°) производили 3,5 I + II (объемн. ч.), из которых (об.%) 60 I и 40 II, по предлагаемому способу и добавлением смеси I и II порциями. В 1-м и 2-м случаях скорость фильтрации была соответственно (*л/м²*. *час*) 139 и 160, выхода масла 78 и 89% при одинаковой т. заст. —9°. А. Равикович

30249 П. Депарафинизация смазочных масел пропаном. Нокс (Propane dewaxing of lubricating oils. Knox William T.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2745791, 15.05.56

При депарафинизации парафинистых углеводородных дистиллятов пропаном в присутствии воды добавляют к смеси их для предупреждения образования льда депрессор, состоящий в основном из аммиака, в кол-ве < 2 (0,2—1) вес.%, считая на пропан, и охлаждают всю смесь до т-ры от 0° до —40°. Образовавшуюся при этом отдельную несмешивающуюся водноаммиачную фазу отделяют от охлажд. смеси парафин-дистиллят-пропана и последнюю немедленно фильтруют для отделения парафина. Дана схема установки. Г. Марголина

30250 П. Метод деасфальтизации масляных дистиллятов. Лобедан, Циммерлинг (Verfahren zum Entasphaltieren von Öldestillaten. Lobedan Erich, Zimmerling Helmut). Пат. ГДР 13536, 22.07.57

Для деасфальтизации нефтяных и каменноугольных масляных дистиллятов их обрабатывают крепкой, насыщ. креозотом, щелочью (NaOH). Напр., при обработке топочного нефтепродукта креозотсодержащей 33%-ной NaOH, взятой в отношении 1 : 1, содержание асфальта в нефтепродукте понижается с 3,8 до 0,8%. Г. Марголина

30251 П. Разделение углеводородов. Франсис (Hydrocarbon separation. Francis Alfred W.), [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2756266, 24.07.56

Способ выделения *н*-олефинов (О) с 2—8 атомами C в молекуле из смесей с парафиновыми углеводородами (П) контактированием смеси углеводородов при т-ре от —40 до +25° со смесью H_2SO_4 с органич. р-рителем (Р). При этом Р должен смешиваться с H_2SO_4 без заметного теплообразования и не смешиваться с П при 0°. Смесь H_2SO_4 и Р содержит 10—50% H_2SO_4 уд. в. ⩽ 1,82 перед смешением с Р; общее кол-во воды в этой смеси должно быть ⩽ 10% от H_2SO_4. Способ предназначен главным образом для разделения пропан-пропиленовых смесей. В качестве Р могут применяться сульфокислоты, нитроуглеводороды, или эфиры серной к-ты, напр., диметилсульфат (ДС). После контактирования смеси О и П с указанной смесью H_2SO_4 и Р образуется два слоя: слой экстракта, содержащий О, H_2SO_4 и Р, и очищ. слой, содержащий П. Экстракт затем контактируется при т-ре от —40° до +26° с вторым р-рителем (P_2), имеющим т-ру кипения существенно отличающуюся от т-ры кипения О и представляющим собой П или нафтеновый углеводород с 3—13 атомами C в молекуле (напр. *н*-гептан). После второй экстракции также образуется

два слоя: слой экстракта, содержащий О и P_2, и второй слой, содержащий H_2SO_4 и Р; дистилляцией 2-го экстракта выделяется О. Пример. Смесь (в. ч.) 0,1 ДС и 0,87 90%-ной H_2SO_4 контактировалась при 0° со смесью 1,22 пропилена и 1,29 пропана, при этом 0,53 смеси углеводородов растворялось в ДС и H_2SO_4 и образовывалось два слоя: нижний, содержащий пропилен, H_2SO_4 и ДС, и верхний, содержащий пропан. Нижний слой экстрагировался 3,3 ч. *н*-гексана при 0°, при этом экстрагировалось 0,33 ч. или 62% растворенных углеводородов. Экстракт *н*-гексана отделялся и нагревался до комнатной т-ры (~ 25°), при этом выделялся газ, представляющий собой чистый пропилен. Приведена схема процесса. В. Кельцев

30252 П. **Разделение углеводородов. Горин** (Hydrocarbon separation. Gorin Everett) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2759915, 21.08.56

Патентуется метод выделения нормальных α-моноолефинов (I) не менее чем с 8 атомами С в цепи из смеси, содержащей I и нормальные моноолефины (II), имеющие ⩾ 8 атомов С, причем двойная связь находится ближе к центру молекулы, чем у I. К смеси добавляют мочевину, образующую кристаллич. комплекс с I, который и отделяют от смеси. Метод применим также в том случае, если I не содержат более одной дополнительной не конечной группы олефина на молекулу, а II не имеет двойной связи у конечного атома С и менее трех двойных связей в молекуле. Так из смеси *н*-октена-1 и *н*-октена-2 можно выделить комплекс из первого компонента с мочевиной, разложить его и получить более конц. *н*-октен-1, чем до обработки. Метод применим для разделения нормальных парафиновых, олефиновых и полиолефиновых углеводородов. Т-ра, кол-во мочевины и время контакта в каждом отдельном случае различны.

М. Пасманик

30253 П. **Концентрация олефинов. Гиллиленд** (Concentration of olefins. Gilliland Edwin R.) [Standard Oil Development Co.]. Канадск. пат. 514006, 21.06.55

Предложен метод выделения и конц-ии олефина (О), в котором смесь углеводородов, содержащая данный О, обрабатывается селективным р-рителем (Р), образующим в результате р-ции продукт присоединения. Из р-ра, содержащего этот продукт, нежелательные компоненты отгоняются с углеводородным десорбирующим агентом (Д), не содержащим этих компонентов, после чего О выделяется из р-рителя. Метод рекомендуется: для выделения и конц-ии этилена, причем в качестве Д применяется этилен или инертное нефтяное масло; для выделения и конц-ии бутадиена, причем в качестве Р применяется водн. аммиачный р-р ацетата меди, а в качестве Д — бутадиен.

Н. Кельцев

30254 П. **Выделение дурола. Беннетт, Хант, Пауерс, Спид** (Durene production. Bennett Rufus B., Hunt William T., Powers John S., Speed Raymond A.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2766310, 9.10.56

Выделение дурола (I) высокой чистоты из нефтяной фракции с т. кип. 132—204°, содержащей 2—40% I, получаемой, напр., при гидроформинге лигроиновой фракции. Исходную нефтяную фракцию быстро охлаждают до т-ры —40, —62° в присутствии от 10 до 40% ожиженного газообразного углеводорода (пропана, этилена, их смеси или пропана с небольшой примесью этана и бутана), предпочтительно частичным испарением этого ожиженного углеводорода. Образующуюся легко фильтрующуюся суспензию кристаллов I быстро отфильтровывают или отделяют центрифугированием. Фильтровальную лепешку, содержащую около 50% кристаллов I, выдерживают, не допуская ее плавления, в течение 4—24 час. при 21—43°, после чего увеличившиеся в размере кристаллы отделяют центрифугированием в течение 5 мин. Получают 95%-ный I. Э. Левина

30255 П. **Выделение этилбензола из ксилольной фракции. Шлаттер** (Separation of ethylbenzene from crude xylene fraction. Schlatter Maurice J.) [California Research Corp.]. Пат. США 2734930, 14.02.56

Сырую ксилольную фракцию, содержащую этилбензол (I), алкилируют олефинами, третичными спиртами, хлористыми алкилами или циклоалкилами, напр. алкилбензолом, алкилтолуолом или алкилксилолом, предпочтительно в-вом, содержащим радикал — третичный бутил, в присутствии HF, H_3PO_4, H_2SO_4, $AlCl_3$, $FeCl_3$ при 0—55° (в зависимости от катализатора). При последующей перегонке отделяют ксилольную фракцию с уменьшенным кол-вом I и фракцию алкилированного I (*трет*-алкилэтилбензол), которую подвергают затем каталитич. крекингу для отщепления введенного радикала и выделения I. Пример. 394 *г* изобутилена растворяют в 1000 *г* смеси ароматич. углеводородов C_8 при 0° и прибавляют в течение 2 час. к 182 *г* жидкого HF в медном реакторе и энергично перемешивают при 0—5°, в течение еще 2 час. выливают на лед, нейтрализуют р-ром NaOH, всплывший слой отделяют, промывают 3 раза 200 *мл* воды, сушат и перегоняют. Содержание I в ксилольной фракции снижается с 14 до 2,5 об.%. Выход сырого продукта 1308 *г*. Е. Покровская

30256 П. **Выделение изобутилена. Гаррett** (Isobutylene extraction. Garrett Bowman S.) [Esso Research and Engineering Co.]. Канад. пат. 515493, 9.08.55

Предложенный метод выделения изобутилена из сырья, содержащего углеводороды C_4, состоит в контактировании сырья с H_2SO_4 в реакционной зоне (РЗ) с образованием экстракта; последний переводится из РЗ в регенерационную, где нагревается под давлением значительно меньшим, чем в РЗ. При этом бо́льшая часть углеводородов из экстракта испаряется, а H_2SO_4 регенерируется и рециркулируется в РЗ. К рециркулируемой к-те добавляется обработанное к-той минер. масло, кипящее в пределах 205—480°, для предотвращения вспенивания в регенерационной зоне. Минер. масло добавляется в кол-ве 0,005—0,10 вес.% (можно в виде суспензии в *трет*-бутиловом спирте). Г. Марголина

30257 П. **Производство индена. Гофман, Суби** (Fabrication de l'indene. Hoffmann Edward J., Souby Armand M.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1108624, 16.01.56

Для произ-ва индена или его гомологов углеводородная фракция, содержащая индан или алкилинданы с числом замещающих групп от 1 до 7, с 1 до 4 атомов С в каждой, кипящая в интервале 150—345°, нагревается при 590—750° (650—705°) в зоне реактора, не содержащей активных катализирующих в-в, под давл. 28—70 *ат* и времени р-ции 3—120 (5—50) сек. в присутствии 35(70)—180 *м*³ водорода на 1 *гл* фракции. Инден выделяют фракционированием из продуктов р-ции. Как сырье может быть использована соответствующая фракция гидроформинга или экстракт, полученный из нее селективным р-рителем (напр., SO_2). Экстракт, полученный с SO_2 из фракции осветительного керосина, подвергается превращению при 705°, давл. 42 *ат*, кол-ве H_2 90 *м*³/*гл* загрузки и времени р-ции 10 сек. От полученного продукта отбирается фракция с т. кип. 150—175°, содержащая 38,4 вес. % индена. В. Щекин

30258 П. **Процесс выделения и очистки циклодиенов из продуктов крекинга. Вильсон, Джонс** (Pro-

cess for revcovery and purification of cyclodienes from cracked petroleum. Wilson Samuel W., Jones Thomas G.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2733279, 31.01.56

Патентуется процесс выделения циклодиенов (I) из лигроина термич. крекинга при 538—871° (II), содержащего углеводороды C_1—C_{12}, заключающийся в предварительном фракционировании II, получении концентрата димеров I (C_7—C_{12}) из фракции C_5—C_9 и C_5—C_{12} (III); последующей их деполимеризации и фракционировании с получением очищ. I. Установка имеет дистилляционные колонны для выделения узких углеводородных фракций, реакторы первой и второй ступеней для деполимеризации. III получается в колонне с 15-ю тарелками при т-ре наверху 63° и внизу 127°, давл. 0,4 *ат.* Деполимеризация ведется при 177—193° и давл. 0,14—1,4 *ат.* В колонне для окончательной очистки I поддерживается т-ра наверху 49°, внизу —71°. Мильвицкая

30259 П. Обработка парафина. Джоанен (Processing of wax. Joanen Miles Anthony) [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2761851, 4.09.56

Парафиновый состав, обладающий повышенной устойчивостью против прилипания, состоит в основном из кристаллич. нефтяного парафина, к которому добавлено ~3% полиэтилена с мол. весом порядка 3700; полиэтилен добавляют в расплавленный парафин при 95°. Плитки из такого парафинового состава, а также пропитанные им листы бумаги могут долго, не слипаясь, храниться при т-ре ~38°. Г. Марголина

30260 П. Способ извлечения битума (Procédé de récupération de bitume) [Préparation Industrielle des Combustibles (Soc. An.)]. Франц. пат. 1119421, 20.06.56

Патентуется способ извлечения битумов и масел из природных или искусств. битуминозных в-в (асфальтов, горючих сланцев), отличающийся тем, что предварительно измельченное битуминозное в-во смешивают с нефтяной фракцией, выкипающей при 100—250°, смесь нагревают до т-ры, необходимой для растворения битумов и масел, затем ее подают на фильтр. Остаток на фильтре обрабатывают чистым р-рителем для извлечения оставшегося битума и затем перегретым паром для удаления р-рителя. И. Смирнова

30261 П. Способ фракционной разгонки газообразных углеводородов. Вермоузек (Způsob frakcionované destilace plynných uhlovodíků. Vermouzek Čestmír). Чешск. пат. 85692, 15.06.56

Способ фракционной разгонки газообразных углеводородов, напр. смеси этана и этилена, с добавлением к рефлюксу или вверх колонны одного или нескольких компонентов (К), отличающийся тем, что в качестве К берутся углеводороды того же гомологич. ряда, мол. вес которых выше мол. весов разделяемых углеводородов. Это позволяет вести разгонку при более высоких давлениях и при более высоких (положительных) т-рах с соответствующей экономией стоимости аппаратуры и эксплуатации. К. З.

30262 П. Метод и аппаратура для получения из природного газа смеси жидких углеводородов, в основном, содержащей метан. Мук (Verfahren und Vorrichtungen zur Gewinnung eines insbesondere flüssiges Methan enthaltenden Gemisches flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Erdgas. Muck Otto H.). Пат. ФРГ 951751, 31.10.56

В развитие пат. ФРГ 930749 (см. РЖХим, 1956, 26635) предложено энергию, освобождаемую при снижении давления, использовать для рекомпрессии остаточного газа до давления в магистральном газопроводе. Для этого рекомендуется включение 1, 2 или 3 дополнительных циклов предварительного охлаждения, в которых осуществляется дополнительное охлаждение газа с выполнением внешней работы по рекомпрессии. Н. Кельцев

30263 П. Способ охлаждения и хранения пропана. Уисмиллер (Method of cooling and storing propane and the like. Wissmiller Ivan L.) [Chicago Bridge & Iron Co.]. Пат. США 2753691, 10.07.56

Предложен способ хранения больших (порядка загрузки танкера) кол-в жидкого пропана (П), заключающийся в: 1) приеме большой партии П в короткое время при давлении ~17 *ати* и т-ре > 4,5° в закрытый резервуар (Р) достаточной емкости, причем некоторое кол-во П испаряется в Р и тем самым охлаждает жидкий П в Р; 2) охлаждении и конденсации образовавшихся паров П в теплообменнике и возврате их в жидком виде в Р и, тем самым, дальнейшем охлаждении П в Р. Давление в Р при этом поддерживается ~5 *ат.* Охлаждение и конденсация паров П в теплообменнике производится р-ром, циркулирующим через теплообменник и холодильную зону, где охлаждение р-ра производится льдом. Приведены варианты схемы устройства хранилища. В. Кельцев

30264 П. Сухой газгольдер. Клённе (Scheibengasbehälter. Klönne August) [Fa. August Klönne]. Пат. ФРГ 953963, 13.12.56

Предлагается усовершенствование конструкции сухого газгольдера (Г), в котором нижняя сторона диска снабжена насадкой (Н), одновременно используемой в качестве носителя балласта; Н при самом нижнем положении диска погружается в канавку дна Г, служащую для приема жидкости, при этом жидкость выдавливается в остающееся пространство между диском и дном Г. Усовершенствование состоит в том, что Н изготовляется кольцеобразной, устанавливается по периметру диска и при опускании на дно заполняет пространство кольцеобразной канавки в дне Г. Н может составлять часть жесткой несущей конструкции диска и совместно с последней воспринимать статич. давление, возникающее при погружении Н в канавку. Диск может быть изготовлен в виде мембраны, укрепленной кольцевой несущей конструкцией. Диск и дно Г образуют конусообразное пространство; покатость от центра диска к канавке. Даны эскизы. Б. Энглин

30265 П. Способ получения ацетилена из ацетиленсодержащих газов. Трамм, Коллинг (Verfahren zur Gewinnung von Acetylen aus acetylenhaltigen Gasen. Tramm Heinrich, Kolling Helmut) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 936266, 7.12.55

Выделение C_2H_2 из промывной жидкости достигается в две или несколько ступеней понижением давления. Пример. Газ, содержащий C_2H_2, со скоростью 1 *м³/час* при 10 *ати* противоточно промывается водой в кол-ве 120 *л/час.* Давление промывочной воды снижается в 1-й ступени до 1 *ата,* при этом из нее удаляется 45 *л/час* газа, содержащего 40—50% C_2H_2. Во 2-й ступени давление снижается до 30 *мм* рт. ст.; из воды выделяется газ, содержащий 97,5—98% C_2H_2. Если через воду в 1-й ступени пропускается противоточно газ, извлеченный из 2-й ступени, то при пропуске 20 *л/час* газа 2-й ступени получается газ, содержащий 98,7% C_2H_2, а при пропуске 27 *л/час* — газ, содержащий 99,5% C_2H_2. Б. Энглин

30266 П. Выделение ацетилена из газовых смесей путем адсорбции селективными растворителями. Эйкин (Recovery of acetylene from gas mixtures by adsorption in selective solvents. Akin George A.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2731507, 17.01.56

Способ выделения C_2H_2 (I) из его смеси с C_2H_4 (II) заключается в обработке газовой смеси жидким р-рителем, предпочтительно растворяющим I и дающим р-р, богатый I, но с незначительной примесью II. В качестве р-рителей для I предложены диметилацет-

амид и диметилформамид с добавлением свежих порций этого р-рителя; для II предложены додекан и нефтяные поглотительные масла. Е. Покровская

30267 П. **Процесс и аппарат для получения сажи.** Бойд (Procédé et appareil pour la fabrication du noir de fumee. Boyd Joseph) [S. Godfry L. Cabot Inc.] Франц. пат. 1097093, 29.06.55 [Teintex, 1956, 21, № 2, 143 (франц.)]

Струю негазообразного при нормальных условиях углеводорода вводят по оси цилиндрич. камеры, диаметр которой вдвое больше ее длины. В зону р-ции одновременно вводится горючий газ в виде нескольких струй, расположенных вокруг струи углеводорода, но без контакта с нею, и поток воздуха, вращающийся по спирали вблизи периферии зоны р-ции за упомянутыми струями горючего газа. Воздух подается в кол-ве, достаточном для полного сгорания горючего газа, но недостаточном для сгорания всего углеводорода. Газообразные продукты р-ции сжигают во 2-й зоне р-ции с меньшим диаметром и большей длиной. В. Шер

30268 П. **Способ окисления печной сажи.** Суэйцер (Verfahren zur Oxydation von Ofenruss. Sweitzer Carl William) [Columbian Carbon Co.]. Пат. ФРГ 956338, 17.01.57

Для окисления печной сажи предлагается нагревать последнюю в слое толщиной $\leqslant 0{,}6$ *см* равномерно до т-ры ниже т-ры темного накала, но $\geqslant 340°$ и, во всяком случае, ниже т-ры воспламенения обрабатываемой сажи, пропуская одновременно над поверхностью сажи воздух или смесь воздуха с водяным паром до достижения наиболее низкого значения pH. Сажу следует нагревать до возможно высокой т-ры, при которой еще не происходит сгорания и видимого накала. Окисленная до значений pH 2,5—3,5 сажа представляет собой ценный материал для печатного дела, а также служит в качестве адсорбента и промежуточного продукта в произ-ве спец. сортов углеродистого материала. Н. Гаврилов

30269 П. **Способ гидрогенизации высших ненасыщенных углеводородов** (Procédé poud l'hydrogénation des hydrocarbures supérieurs non saturés) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1126213, 19.11.56

Гидрогенизация высших жидких ненасыщ. углеводородов производится газообразными смесями углеводородов с малым содержанием H_2 (коксовый газ, остаточный газ из процесса гидрогенизации углей и проч.) в аппарате с циркуляцией при высоком давлении, с приспособлением для нагревания и охлаждения. Процесс ведут при т-рах 200—350° (250—300°) и давл. 100—300, лучше при 400—500 *ат*. Зависимость между степенью насыщенности жидких углеводородов, содержанием водорода и углеводородов в газообразной смеси и давлением в системе должна быть такова, чтобы содержащиеся в газе углеводороды, в основном, растворялись в жидкой фазе. Перед гидрогенизацией главную массу высших спиртов из газообразной смеси удаляют. М. Пасманик

30270 П. **Синтез углеводородов из окиси углерода, водорода и углеводорода с разветвленной цепью.** Певир, Сенсел, Хатч (Synthesis of hydrocarbon from carbon oxides hydrogen and branch chained hydrocarbons. Pevere Ernest F., Sensel Eugene E., Hatch George B.) [Texaco Development Corp.]. Канад. пат. 519805, 20.12.55

Предлагается процесс синтеза углеводородов из CO, H_2 и изопарафиновых углеводородов с 4—6 атомами C в присутствии гидрогенизационного катализатора — металла 8 группы периодической системы, промотированного окисями Mg или Th. Процесс ведут при 163—288° и давл. 1—15 *ат* в случае *изо*-C_4H_{10} или при 163—370° и давл. до 100 *ат* в случае *изо*-C_5H_{12}. Кол-во изопарафина в газовой смеси $\geqslant 5$ мол. %, считая на CO. Не вошедший в р-цию изопарафин отделяется от продуктов р-ции и возвращается в цикл. В. Щекин

30271 П. **Стабилизированное нефтетопливо.** Роджерс, Рудел (Stabilized heating oil. Rogers Dilworth T., Rudel Harry W.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2742351, 17.04.56

Для предотвращения образования осадков при хранении к дизельному и другим топливам, содержащим $\geqslant 10\%$ крекинг-продуктов, добавляют 0,0001—0,1 вес.% стабилизатора — фосфата, арсената, арсенита или висмутата NH_4, щел. или щел.-зем. металла. Соли вводят в тонкодиспергированном виде или в виде комплексов с маслорастворимой солью нефтяной сульфокислоты (СК), напр. добавляют 0,0005—5 вес. % соли СК, содержащей 2—20% тринатрийфосфата. Для получения такого комплекса водн. р-р стабилизатора смешивают с маслорастворимой солью СК и нагревают до полного обезвоживания. Э. Левина

30272 П. **Антиокислительная присадка, ее состав и применение.** Де-При (Antioxidant composition and use. De Pree David O.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2742350, 17.04.56

Бензины и дизельные топлива стабилизируются против окисления на воздухе добавкой 0,0025—0,0075, но не более 0,01 вес. % присадки, содержащей в вес. %: 30—70 4-аминодифениламина (I), наиболее активного антиоксиданта, но нерастворимого в углеводородных топливах, 30—70 2-аминодифениламина (II) и 0—20 2,4-диаминодифениламина (III), которые, не снижая эффективности I, сообщают ему растворимость. Наилучшие разультаты дает смесь состава в вес. %: I 55, II 35 и III 10 или I 50—60, а остальное II. Для приготовления ~40% р-ра присадки в бензине добавляют ~ 1% метилового или этилового спирта. Э. Левина

30273 П. **Производные спиртов с разветвленной цепью** (Branched chain alcohol derivatives) [General Aniline & Film Corp.]. Англ. пат. 719445, 1.12.54

Соединения с общей ф-лой $RO—[CH_2C(X)HO]_n—Z$, (R — алкил с 10—20 атомами C, имеющий не менее двух разветвленных цепей; X — атом H или CH_3; *n* — целое число от 1 до 12, а Z — группа $H_1SO_3M_m$ или PO_3M_m, где *M* — катион, а *m* — равно $^1/_2$, 1 или 2) являются присадками для нефтепродуктов, а именно: жидких топлив, гидравлич. жидкостей, смазочных масел, масел для резания металлов и смазок и применяются для расслоения нефтяных эмульсий, для превращения нерастворимых в воде жидких или твердых продуктов (таких как углеводороды, высшие спирты, масла, жиры, парафин и смолы) в прозрачные жировые эмульсии, для получения высокодисперсных стабильных эмульсий, как эмульгаторы для инсектицидов и составов для опрыскивания в сельском хозяйстве и пр. Е. Покровская

30274 П. **Полифункциональные смазочные композиции.** Шустер, Уайтнайт (Multiple action lubricating composition. Schuster Ludvig Karl, Whitenight Harvey Aurand). Пат. США 2739915, 27.03.56

Предлагаются составы смазок для различных процессов холодной обработки металла, являющихся комбинацией следующих компонентов. I. Смесь глицеринового эфира жирной к-ты ($RCOOCH_2CHONCH_2OH$ или $RCOOCH_2CHONCH_2OOCH$) с жирным амидом $RCONH-CH(CH_3)CH_2NHCH(CH_3)CH_2NH_2$, где RCO — ацил. II. 70%-ная фосфорная к-та. III. Кислый фосфат цинка. IV. H_2O. V. Продукт конденсации окиси этилена и органич. к-ты. VI. Лярд. VII. Диэтаноламид стеариновой к-ты. VIII. Олеиновая к-та. IX. Стеариновая к-та. Примеры составов (вес. %): 1) I 21,6; II 9,6; III

18,8; IV 50. 2) I 46,5; II 16,3; III 27,9; V 9,3. 3) I 25,4; VI 25,4; V 10,2; III 30,2; II 8,8. 4) VII 25,5; II 9,0; III 15,5; IV 50. 5) VIII 7,0; IX 3,0; I 41,5; V 10,3; II 7,2; III 31,0.

С. Розеноер

30275 П. Способ улучшения смазочных масел. Янг, Вандербилт, Котл, Моруэй (Process for improving lubricating oils. Young David W., Vanderbilt Byron M., Cottle Delmer L., Morway Arnold J.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2755224, 17.07.56

Способ повышения вязкости и улучшения индекса вязкости смазочного масла смешением последнего (минер., синтетич., полигликолевого масла, или синтетич. сложного диэфира) с 0,1—5 (1—3) вес. % полигалогенированных углеводородов C_1—C_2 при нагревании до 175—400° (200—250°) в течение 10 мин. до 10 час. В качестве полигалогенированного углеводорода предлагается CCl_4, который можно испарять и пропускать через масло при указанных т-рах. Вязкость масла при обработке 3 вес.% CCl_4 при 250° в течение 1 часа повышалась на 8%, а индекс вязкости — на 12%.

М. Пасманик

30276 П. Смазочное масло для сверхвысоких давлений. Беретвас (Extreme pressure lubricant. Beretvas Helen Sellei) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2759893, 21.08.56

Композиция смазочного масла (СМ) содержит минер. или синтетич. смазочное масло и присадку (П) для сверхвысоких давлений — комплексное Pb-мыло (М), которое готовится нагреванием (напр., при 132—171°) смеси 2—5 ч. Pb-нафтената (содержащего, напр., 30% Pb) и 1 ч. PbO с 1,5—2,5 молями ароматич. оксикарбоновой к-ты (ОК) на 1 моль PbO в указанной смеси. В ОК входит ароматич. ядро, которое содержит ⩽ 10 атомов С и к которому присоединены группа COOH и ⩾ 1 группы OH. Как ОК может применяться салициловая (I). В СМ может также входить 1—10% олеиновой к-ты (II), улучшающей растворимость и эффективность действия М. Кроме М и II в К могут входить и другие П — S- и (или) Cl-содержащие органич. соединения, напр. осерненное спермацетовое масло. Примерное содержание в СМ: М, полученного с применением I, 3—7, S-содержащей П 3—10, Cl-содержащей П 2—6, II 2—3 (%). Пример: 900 *г* продажного Pb-нафтената, 225 *г* PbO и 1,5 *г* NaOH перемешивались 1/2 часа при 132—171°, после чего добавили 225 *г* I и смесь нагревали еще 1 час при 149—160°. При испытании полученного М на 4-шариковой машине трения нагрузки сваривания были: для базового масла SAE-50 неселективной очистки 100, а с добавкой 4,2% М — 220. Приводятся также данные испытания на машине трения Тимкен, показывающие эффективность М в сочетании с П — хлорированным углеводородом и осерненным маслом.

А. Равикович

30277 П. Сернистые смазочные композиции. Клаусен, Ретерфорд (Sulfur compounds. Clausen Theodore I., Rutherford John T.) [California Research Corp.]. Канад пат. 517542, 18.10.55

Смазочная композиция состоит из способного к окислению смазочного масла, стабилизированного небольшим кол-вом (0,1—2 вес. %) продукта, полученного нагреванием S или Se с алифатич. сульфидом (диалкилсульфидом) с ⩾ 14 атомами С, содержащим не менее одной группы со строением $\geqslant C-(S)_n-C\leqslant$, где атомы С входят в алифатич. радикалы, а *n* — целое число от 1 до 3. Продукт этой р-ции имеет значительно более высокую ингибирующую активность по сравнению с исходным сульфидом; он содержит 15—45% вновь введенного элемента (на S сульфида), который прочно связан с сульфидом и не отщепляется при т-ре 25°. К картерному маслу в дополнение к вышеописанному ингибитору прибавляют малое кол-во, достаточное для улучшения специфич. свойств масел, растворимой в масле металлич. соли органич. к-ты, или неорганич. к-ты, связанной с органич. радикалами. Предварительно приготовленный концентрат смазочного масла содержит 2—25 вес. % указанного продукта. Конечное масло содержит его в кол-ве 0,1—2 вес. % (на масло).

Е. Покровская

30278 П. Смазочные композиции, содержащие окисленные углеводородные масла. Фор, Ханли (Lubricants containing oxidized hydrocarbon oils. Foehr Edward G., Hanly Fred J.) [California Research Corp.]. Пат. США 2753307, 3.07.56

Смазочная композиция (К) состоит из углеводородного смазочного масла и окисленного брайтстока (Б), содержащего высокомолекулярные смолистые продукты окисления (ПО), содержание которых в К 2—25 вес %. Б до окисления не должен содержать практически асфальтенов (А). Окисление Б производится контактированием с O_2-содержащим газом при 149—260° в течение 7—30 час.; окисленный Б должен иметь вязкость 21—880 *сст* при 99° и не содержать практически А. Вязкость неокисленного Б может быть ~ 40 *сст* при 99°, а мол. в. 400—1000. Присутствие ПО в К улучшает смазочные свойства и загущает К, снижая потери через утечку. К могут применяться как цилиндровые масла для машин перегретого пара и как трансмиссионные тракторные смазки (ТТС). Пример: Б с вязкостью 40 *сст* при 99° продували воздухом при 218° в течение 7—20 час. Окисленный Б содержал 35—55% ПО и не содержал А. ТТС была получена смешением 32 КБ, 33 обычного битума, 33 окисленного КБ и 2 Na-стеарата (%); ТТС имела пенетрацию по ASTM без перемешивания 410 при 25°, вязкость 15 *сст* при 99° и 80 *сст* при 156°.

А. Равикович

30279 П. Минеральное масло с присадкой. Джонс (Mineral oil composition. Jones Robert H.) [Esso Research and Engineering Co.] Пат. США 2759892, 21.08.56

Как детергентную и антикоррозийную присадку к минер. маслу добавляют продукт р-ции (ПР) между продуктом, полученным при обработке углеводородного материала (У) сульфидом -P (преимущественно P_2S_5) (П1) или смесью элементарных P и S, и производным семикарбазида (П2) $R_1(R_2)NN(R_3)C(X)N(R_4)R_5$, где R_1 — R_5 — H или углеводородные радикалы с 1—20 атомами C, X — O или S; в числе П2 семикарбазид и тиосемикарбазид (I). ПР можно также получить р-цией металлич. соли П1 с П2-солью неорганич. к-ты. Как У можно применять полимеры моноолефинов, напр. можно получить П1 р-цией при 149—288° между 1 молем P_2S_5 и 2—5 молями полиизобутилена с мол. в. 100—50 000. Практически удобно готовить 25—50%-ные р-ры ПР в минер. масле, которые затем добавлять к применяемому маслу. Пример: к 1200 *г* полиизобутилена с мол. в ~ 1200 добавили при 149° 125 *г* P_2S_5, смесь нагрели за 2 часа до 204°, перемешивали 3 часа и затем продували N_2 5 час. при 204°. 1 ч. полученного отфильтрованного П1 растворили в 1 ч. масла селективной очистки (вязкость 32 *сст* при 38°) и перемешивали 3 часа при 149° с 5% (на П1) порошкообразного I. Масло селективной очистки нафтенового основания (вязкость 10,5 *сст* при 99°) с добавкой 4% полученного отфильтрованного р-ра ПР испытали на стандартном двигателе Лаусона: сравнительно с маслом без присадки получили значительно меньшее лакообразование на поршне и в ~ 3 раза меньшую коррозию Cu-Pb-подшипников.

А. Равикович

30280 П. Способ получения присадок, улучшающих качество смазочных масел. Грубеш, Франке, Фридерих (Verfahren zur Herstellung von

Schmierölverbesserungsmitteln. Hrubesch Adolf, Franke Walter, Friederich Herbert) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 960987, 28.03.57

Патентуется способ получения присадок к смазочным маслам, состоящий в галоидировании алифатич. тио- или политиокарбоновых к-т, содержащих 2,2 или 24 атомов С и группу $—CH_2—S_x—CH_2—$ или их эфиров. Пример: смесь из 494 ч. γ-тиодимасляной к-ты, 10 ч. *n*-толуолсульфоновой к-ты и 1000—2000 ч. изобутанола (I) нагревают в колбе с мешалкой и обратным холодильником до прекращения отгонки воды и I, и пока т-ра смеси не поднимется до 140—160°. Продукт р-ции промывают в делительной воронке 2 раза разб. р-ром соды и 3 раза водой и сушат в вакууме на водяной бане при 60° (т-ра в продукте). Добавляют 10 ч. перекиси бензоила и пропускают Cl при 40—70° до тех пор, пока продукт р-ции не покажет 30—35% Cl. При добавлении к смазочному маслу 1 и 4% полученного продукта при испытании на 4-шариковой машине трения, получены цифры 500 и 1100 и 480 и 1200, соответственно для аналогичного изопропилового эфира. Е. Покровская

30281 П. **Присадки к смазочным маслам и способ их приготовления. Синьюре, Тиртьо** (Produits d'addition pour huiles lubrifiantes et leur procédé de fabrication. Signouret J.-B., Tirtiaux R.) [Esso Standard (Soc. An. Française)]. Франц. пат. 1123354, 20.09.56

Для получения присадок частично этерифицируют непредельную органич. к-ту, напр. простейшую двуосновную α, β-кислоту или ее алкилпроизводное, алифатич. спиртом, преимущественно содержащим 3—20 (9—18) атомов С, напр. продуктом оксо-синтеза. Образовавшийся кислый эфир конденсируют за счет части или всех оставшихся кислых Н с окисью алкилена, преимущественно содержащего 2—6 атомов С, и полученный продукт полимеризуют как таковой или совместно с другими могущими полимеризоваться соединениями, напр., с эфирами этиленовых двуосновных к-т, сложными эфирами непредельных спиртов, олефиновыми углеводородами, непредельными нитрилами, ангидридами ненасыщ. к-т и т. п. Полученный полимер (П) является присадкой к смазочным маслам, обладающей детергентным, вязкостным и депрессаторным действием. Пример: 1 (моль) малеиновой к-ты этерифицировали 1,5 спирта оксосинтеза с 9 атомами С в присутствии катализатора — *n*-толуолсульфокислоты и бензина для удаления воды. Полученный эфир (I) после промывки H_2O и отгона бензина имел кислотное число (КЧ) 30. I конденсировали с газообразной окисью этилена (II) в присутствии очень незначительных кол-в комплекса $BF_3=(C_2H_5)_2O$ 18 час. при 140°, продукт р-ции продули CO_2 при 110° и обработали 2% отбеливающей земли; полученный в результате конденсации эфир (III), имел КЧ 0,8 и содержал 7 ч. II на 100 ч. I. Смесь из 40 ч. III, 40 ч. малеофумарата спирта оксо-синтеза с 16—17 атомами С и 20 ч. винилацетата полимеризовали в присутствии 0,5% перекиси бензоила 1 час при 70°, получили II. Добавка 3,25% (на смесь) II в масло (М) парафинового основания, содержавшее 0,4% ингибитора окисления — полимера диизобутиленфенола с CH_2O и NH_3 и 0,5% антикоррозийной присадки α-пинена, обработанного P_2S_5, повысила вязкость М при 99° с 5,4 *сст* до 6,6, индекс вязкости с 112 до 131 и понизила т-ру застывания с —9° до —27°. При испытании П на двигателе получены вполне удовлетворительные результаты. А. Равикович

30282 П. **Способ предотвращения пенообразования. Монсон** (Process for inhibiting foam. Monson Louis T.) [Petrolite Corp.]. Пат. США 2748088, 29.05.56

Для предотвращения или снижения пенообразования в водн. и неводн. средах (напр., в углеводородных смесях) в процессах нефтепереработки, очистки природных газов и т. д. предлагается вводить в кол-ве не более 1% антипенную присадку, представляющую собой спирт класса терпенов, оксиалкилированный окисью пропилена или смесью окиси пропилена с окисью этилена, причем по крайней мере половину по весу упомянутого спирта должна представлять оксипропиленовая группа OC_3H_6. Кроме α- и β-терпинеола исходным продуктом могут служить борнеол, фенхиловый спирт и пихтовое масло. Получение присадки осуществляется в автоклавах под давлением окиси при нагревании в присутствии NaOH. Так, пихтовое масло обрабатывают окисью пропилена под давлением при 110—120° в присутствии 50%-ного водн. р-ра NaOH. Оксиалкилирование может также производиться последовательно вначале окисью этилена, затем окисью пропилена. При обработке окисью этилена т-ра может достигать 160—170° и давление до 3—5 *кг/см²*. Условия оксиалкилирования α- и β-терпинеолов, борнеола, фенхилового спирта могут быть такими же, как при р-ции с древесным скипидаром. Практически добавляемое кол-во присадки составляет 0,0001—0,1%. В. Зрелов

30283 П. **Процесс полимеризации. Холлиди, Татуайлер, Форд** (Polymerization process. Hollyday William C. Jr., Tutwiler Thomas S., Ford Carol F.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2748083, 29.05.56

Патентуется получение присадки, улучшающей индекс вязкости смазочного масла. Присадку получают сополимеризацией 50 вес. ч. бутоксиэтилвинилового эфира с 32 вес. ч. алкилвинилового эфира, содержащего 6—10 атомов С в молекуле, и 18 вес. ч. изобутилвинилового эфира при т-ре от —70 до —80°. Катализатором служит BF_3, разбавителем на время, достаточное для полимеризации до мол. в. 12 000—22 000, — хлористый метил. Затем к р-ру полученного сополимера в смазывающем масле добавляют незначительное кол-во α-нафтиламина и продолжают полимеризацию, поднимая т-ру до 65—120°. М. Пасманик

30284 П. **Присадки к смазочным маслам и их синтез. Буасле, Артозуль** (Dopes d'huiles de graissage et leur procédé de fabrication. Boisselet L., Artozoul J.) [Institut Français du Pétrole, des Carburants et Lubrifiants]. Франц. пат 1118063, 31.05.56

Как детергентные и диспергирующие присадки (П) к смазочным маслам патентуются новые соединения, отвечающие ф-ле $Np—Ar(R^1)(R^2)SO_3X$, где Ar — ароматич. ядро (бензол), Np — нафтеновое ядро (циклогексан или метилциклогексан), Np и Ar имеют 2 общих атома С, R^1 и R^2 — радикалы, которые могут иметь по 8—18 атомов С, X — металл, обычно, II группы. В числе П: (этилгексил)-1,2,3,4-тетрагидронафталинсульфонат-Ca и Sr и додецил-1,2,3,4-тетрагидронафталинсульфонат-Ba (I), пальмитил-1,2,3,4-тетрагидронафталинсульфонат-Zn, стеарил-1,2,3,4-тетрагидронафталинсульфонат-Ba. Для приготовления П алкилируют нафтенилароматич. углеводороды в присутствии катализатора BF_3, из продуктов р-ции выделяют перегонкой алкилированные углеводороды, которые сульфируют. К маслу добавляют П в чистом виде или в р-ре, содержание П в масле 0,5—7%. Пример. Приготовление I: 4 моля 1,2,3,4-тетрагидронафталина и 2 моля лаурилового спирта обрабатывают 2 BF_3 и затем 1 P_2O_5. Продукт р-ции декантируют и затем перегоняют под вакуумом, выход лаурилтетрагидронафталина (II) 45—60% теор. 2 ч. II сульфируют 1 ч. 20%-ного олеума при нормальной т-ре, продукт р-ции промывают р-ром 30%-ной водн. HCl и нейтрализуют $BaCO_3$, получен-

ный I промывают H_2O при 70° и высушивают, I содержит Ba 90—95% теор. А. Равикович

30285 П. Смазочное средство на базе полисилоксанов. Мей (Schmiermittel auf Polysiloxanbasis. May John Junior) [Dow Corning Corp.]. Пат. ФРГ 938739, 9.02.56

Смазочное средство состоит из жидкого органич. полисилоксана с общей ф-лой $R_nSiO_{(4-n)0,5}$, где n равно 2—2,9, а R — остаток, содержащий метил и моноциклич. или галоидный арил, причем радикал CH_3 составляет 37—100% остатка R с присадкой 0,25—5 вес. %, считая на полисилоксан, галоидированной (хлорированной или бромированной) жирной к-ты с 1—12, предпочтительно с 1—6 атомами C и небольшого кол-ва загустителя, напр. соли высокомолекулярной жирной к-ты типа стеарата лития, графита, сажи силикагеля или глины. В качестве галоидированных жирных к-т могут применяться: α-броммасляная, ди- или трихлоруксусная, α- или β-хлорпропионовая, α-бромпропионовая, α, β-дихлормасляная, α-хлор- или γ-бромвалериановая и т. д. Пример. К жидкому полисилоксану состава (в мол. %): диметилсилоксана 75, приметилсилоксана 14, фенилметилсилоксана 5 и дихлорфенилсилоксана 6 добавляют 2% α-Br-масляной к-ты. Б. Энглин

30286 П. N,N-алифатические двузамещенные галоидированного пирролидина. Эриксон (N,N-di fatty pyrrolidinium halides. Erickson John G.) [General Mills, Inc.]. Пат. США 2748143, 29.05.56

Патентуются соединения ф-лы $[RRN(CH_2)_4]X$ (I), где R — алифатич. углеводород, содержащий 8—22 атома C, X — галоид. При р-ции с бентонитом I дают продукт, вызывающий гелеобразование углеводородов, причем полученные гели могут служить консистентными смазками. I образуется при р-ции вторичного жирного амина (R_2NH) с 1,4-дихлорбутаном в присутствии *н*-бутилового спирта при 115—118° в течение 8—10 час. М. П.

30287 П. Водостойкая, не содержащая мыла, консистентная смазка с щелочными агентами. Питерсон, Ски (Water-resistant non-soap grease containing alkaline agents. Peterson Walter H., Skei Thurston) [Shell Development Co.]. Пат. США 2748081, 29.05.56

Патентуется консистентная смазка, состоящая из водонерастворимого смазочного масла и диспергированного в нем неорганич. геля (силиката или силикагеля). Вода, обычно содержащаяся в геле, заменена смазочным маслом. На поверхности геля в кол-ве 25—100% от его веса, адсорбирован катионит — гидрофобный, поверхностноактивный агент. Добавляется 0,1—1 вес. % (от веса смазки) щел. агент, который при растворении в воде дает pH ~9,5. Пример (вес. %). Силикагель с насыпным весом 0,025—0,5 *г/см³* или с диаметром частиц 0,1—5 μ 1—20, карбонат, бикарбонат, кислый фосфат или гидроокись щел. металла, в частности Na 0,1—1; катионита 25—100 от веса геля; остальное минер. смазочное масло. Главное достоинство смазки состоит в том, что добавление соединения щел. металла позволяет значительно снизить содержание гидрофобного агента без ухудшения качества смазки. М. Пасманик

30288 П. Гидравлическая жидкость (Hydraulische Flüssigkeit) [Standard Oil Development Co.]. Пат. ФРГ 960921, 28.03.57

Патентуется гидравлич. жидкость, состоящая из воды или смеси воды с одно- или многоатомным спиртом, содержащая 0,5—10(1—7) вес. % (на всю жидкость) поверхностноактивного анионита, напр. щел. соли органич. сульфокислоты или сульфированного жира, напр. ализаринового масла, или же такого же кол-ва поверхностноактивного в-ва катионита, напр. солей аминов или четвертичных аммонийных оснований, в особенности содержащих 1 радикал $C_{16}-C_{20}$. Новым компонентом является добавляемое в кол-ве 5—45 (10—30) вес. % (на всю жидкость) неионное поверхностноактивное в-во моно- или полиоксиалкиленпроизводное алкилфенолов, напр. октилкрезиловый эфир моноэтиленгликоля. Жидкость может также содержать присадки антипенные, напр. силиконовые, антикоррозийные, напр. диизопропиламиннитрит и др., и противуизносные, напр. трибутилфосфат. Пример: «Лиссапол NX» (продукта конденсации смеси *о*- и *п*-октилкрезолов с 6 молекулами окиси этилена) 11,0; этиленгликоль 4,1; вода 78,0 (все в вес. %); сульфированное касторовое масло на 50% нейтрализованного KOH 4,9%. Na-соль диоктилсульфоянтарной к-ты (для улучшения вязкостных свойств при больших нагрузках) 0,99%; $NaNO_2$ 0,99%; силикон 0,02%. Е. С. Покровская

30289 П. Гидравлические жидкости. Гликман, Уилкинсон (Hydraulic fluids. Glickman Samuel A., Wilkinson Joseph M.) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2736709, 28.02.56

Способ приготовления гидравлич. жидкости: к 88,6 ч. смеси алканолов, состоящей (в %) из 3-метоксибутинола-1 (35); 3,5-диметоксигексанола-1 (30); 3,5,7-триметоксиоктанола-1 (22); 3,5,7,9-тетраметоксидеканол-1 (7,5); 3,5,7,9,11-пентаметоксидодеканол-1 (3,6); высших гомологов-(2,9), добавляют р-р 1 ч. буры; 0,3 ч. N-фенилморфолина и 0,1 ч. органич. нитрита в качестве ингибитора коррозии в 10 ч. этиленгликоля и смесь перемешивают до получения однородной жидкости. М. Энглин

30290 П. Гидравлические жидкости. Хауэлл, Уоссон (Hydraulic transmission fluid. Howell William C., Wasson Jones I.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2731418, 17.01.56

К минер. смазочному маслу добавляют (в вес. %), считая на конечный продукт, 1—6 детергента — свободной от H_2S соли щел.-зем. металла алкилфенолсульфида, 0,2—1 жирной к-ты с 12—32 атомами C и 0,2—0,5 алкилмеркаптоуксусной к-ты (алкил содержит 8—24 атомов C). Можно добавлять 0,2—1% присадки, повышающей маслянистость,— триэфира фосфорной к-ты. Пример жидкости (в %): смазочное масло с вязкостью при 99,8° 25—12 *сст* 92,5—98,6, соль щел.-зем. металла диизобутилфенолсульфида 2—5, жирная к-та C_{18} 0,3—1, лаурилмеркаптоуксусная к-та 0,2—0,5, трикрезилфосфат 0,2—1. В. Щекин

30291 П. Водные эмульсии для обработки металлов. Ример (Wäßrige Emulsion, insbesondere für die Metallbearbeitung. Reamer Thomas Eugene) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 929208, 20.06.55

Водные эмульсии содержат: а) 3—50% нефтяного парафина, состоящего на 80% из углеводородов нормального строения, с т. пл. > 71° и мол. в. > 475, или смеси парафина с его хлорпроизводными, содержащими 20—60% Cl; б) 0,1—10% маслорастворимых смачивающих кислых в-в, напр. олеиновой к-ты, дилаурилфосфата и др.; в) 1—25% эмульгатора, напр. неполного эфира монокарбоновой к-ты и многоатомного спирта. Примеры состава (в %) эмульсий: 1) парафин 33, сорбитмоностеарат 4, полиоксиэтиленсорбитмоностеарат 4, дилаурилфосфат 1,5, вода 57,5; 2) парафин 36, хлорированный парафин 4, сорбитмоностеарат 4, полиоксиэтиленсорбитмоностеарат 4, диолеилфосфат 2, вода 50; 3) парафин 20, триэтаноламин 2, масляная к-та 6, вода 72. Б. Энглин

См. также: Битумы 28307. Оборудование нефтеперерабат. з-дов 29021. К.-и. п. на нефтеперерабат. з-дах 29102, 29123, 29152. Коррозия 29174, 29175, 29182, 29191. Синтез жидких топлив 27981. Хим. переработка нефти

и газа 29688, 29690, 29694, 29711. Сточные воды нефтепереработки 29275—29281. Техника безопасности в нефтяной пром-сти 29313, 29321. Ядерное горючее 29363, 29365, 29369, 29370

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ГИДРОЛИЗНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редактор *А. П. Хованская*

30292. **О структурных различиях клеточных стенок древесины лиственных пород. Корренс, Вергин, Рушер** (Über Strukturunterschiede in den Zellwänden von Laubhölzern. Correns Frich, Wergin Wilhelm, Ruscher Christian), Faserforsch. und Textiltechnik, 1956, 7, № 12, 565—569 (нем.; рез. англ., русск.)

Микроскопич. и рентгенографич. исследования клеточных стенок нормальной (I) и работающей на растяжение (II) древесины (Д) тополя, дуба, бука и каштана показали, что в Д II целлюлоза находится в кристаллич. состоянии и ее молекулы расположены почти параллельно продольной оси волокон. Мицеллы целлюлозы в Д I и лигнифицированных слоях вторичной стенки располагаются в виде спирали с бо́льшим углом наклона, чем в Д II. Н. Рудакова

30293. **Природа так называемого третичного слоя клеточной стенки. Нечесаный** (The nature of the so-called tertiary lamella. Nečesaný Vladimír), Svensk papperstidn., 1957, 60, № 1, 10—16 (англ.; рез. шведск., нем.)

Микроскопические исследования показывают, что внутренний слой клеточной оболочки волокна является неотделимой частью вторичной стенки и не может рассматриваться обособленно как морфологич. единица (третичный слой). При изучении структуры клеточной стенки может быть эффективно использовано воздействие на древесину специфич. грибов с последующим наблюдением за субмикроскопич. изменениями в клеточной стенке окраски от хлор-цинк-йода в зависимости от степени разрушения древесины. А. Сафьян

30294. **Зависимость механической прочности тканей лиственной древесины от содержания ацетильных групп. Клаудиц** (Zur biologisch-mechanischen Wirkung der Acetylgruppen im Festigungsgewebe der Laubhölzer. Klauditz W.), Holzforschung, 1957, 11, № 2, 47—55 (нем.; рез. англ.)

Срезы (60 × 16 × 0,12 *мм*) свежесрубленной (влажность ~80%) древесины (Д) березы и тополя обрабатывали 2—10 час. 0,2%-ным р-ром NaOH при 20°, определяя механич. прочность (МП) срезов до и после обработки, а также срезов высушенной Д до и после обработки NaOH («техническая прочность» (ТП)). Обработка NaOH березовой Д в течение 3 час. уменьшила содержание ацетильных групп (АГ) на ~ 85% от первоначального при незначительном изменении содержания полиуронового ангидрида, лигнина и пентозанов (АГ составляли 50—60% от общего кол-ва выщелоченных в-в), что сопровождалось снижением МП почти до половины первоначальной, указывая на зависимость биологич. прочности Д от содержания АГ. Техническая прочность при отщеплении АГ снижалась меньше. Освобождающиеся при отщеплении АГ COOH-группы повышают способность составных частей клеточной стенки к гидратации, что ведет к понижению МП. Н. Эвергетова

30295. **Щелочной и тио-лигнины из сосновой коры. Даути, Тейлор, Хенери** (Alkali and thio lignins from pine bark. Doughty J. B., Taylor F. W., Henerey W. T.), Forest Prod. J., 1956, 6, № 11, 476—478 (англ.)

Лигнин (Л) извлекали подкислением отработанного щелока от щел. и крафтварки сосновой коры (СК). Сопоставлены условия варки и свойства полученного Л. Выходы Л изменялись в зависимости от модуля NaOH/СК; максимальный выход Л соответствовал получаемому по методу с 72%-ной H_2SO_4. Содержание OCH_3 и S и растворимость Л в ацетоне изменялись в зависимости от состава варочного р-ра. Ю. Вендельштейн

30296. **О лигнине. Шмидт** (Lignin im Widerstreit der Meinungen. Schmidt Horst), Zellstoff und Papier, 1956, 5, № 1, 3—6 (нем.)

В докладе, прочитанном 13 мая 1955 г. в Дрездене, Фукс остановился на методах выделения лигнина (Л). Отмечен метод Асплунда, по которому при обработке древесины водяным паром при 170—180° в течение 1—1,5 мин. происходит распад связей, по-видимому, без хим. изменения Л. Метод может быть применен для выяснения природы лигнин-углеводных связей. Фукс предложил новую структурную модель для елового Л с суммарной ф-лой $C_{43}H_{44}O_{14}$ и мол. в. 784, несколько отличную от предложенной им в 1936 г. Новая модель, однако, не объясняет возможности получения из Л ванилина с выходом 25%. Окислением H_2O_2 удалось полностью перевести в р-р Л Асплунда. В продуктах окисления найдены к-ты: муравьиная, уксусная, щавелевая, яблочная, янтарная, бензолполикарбоновые и др. ИК-спектр остатков окисления в области 11—13 μ указывает на наличие конденсированных ядер. Опыты по ферментативной конденсации кониферилового спирта (I) показывают, что I может являться структурным звеном Л. Многие исследователи допускают возможность ферментативного синтеза структурных звеньев природного Л из углеводов. М. Чудаков

30297. **Экстракция фракции лигнина из клена жидким аммиаком. Янь, Первес** (Extraction of a lignin fraction from maple wood by liquid ammonia. Yan M. M., Purves C. D.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 12, 1747—1755 (англ.)

Опилки клена, предварительно обработанные р-рителем, экстрагировали почти безводн. жидким NH_3 при 20°. Остаток после экстракции 94,3%; из экстракта выделено 4% ацетамида, 0,9% полисахаридов и ~0,7% лигнина, после фракционирования которого получены в кол-ве половины его веса фракции, близкие между собой по составу, с мол. в ~ 1000 (криоскопия в диоксане). Выведенная на основании анализа ф-ла $C_{42}H_{38}O_{10}(OH)_5(OCH_3)_7$ указывает на меньшую уплотненность фракции сравнительно с лигнином древесины. Метилирование фракции в диоксане диметилсульфатом в присутствии NaOH дало продукт с содержанием 34,7% OCH_3, метанолиз кипячением с 2%-ным метанольным р-ром HCl дал продукт с 28,6% OCH_3. Приведены результаты окисления фракции периодатом в забуференном до pH 4 уксусной к-той р-ре. Ю. Вендельштейн

30298. **Изменение содержания таксифолина в стволе дугласовой пихты с концентрическими включениями. Кеннеди, Вильсон** (Variation in taxifolin content of a Douglas-fir stem exhibiting targetring. Kennedy R. W., Wilson J. W.), Forest Prod. J., 1956, 6, № 6, 230—231 (англ.)

В стволе дугласовой пихты (*Pseudotsuga menziesii* Mirb) с концентрич. включениями «заболони» изучено распределение в радиальном направлении таксифолина (Т) (дигидрокверцитина) — экстрагируемого в-ва типа флавонона, придающего древесине устойчивость против разрушения грибками, а также замедляющего процессы сульфитной варки. Содержание Т определя-

ли после экстракции метанолом, в электрофотометре Фишера по интенсивности сиреневой окраски, сопровождающей восстановление Т в эрио-диктиол. Наименьшее содержание Т в воздушно-сухой истинной заболони (0,15%), наибольшее — в древесине ядра (0,4—0,9%), оно возрастает с увеличением расстояния места взятия пробы от центра. Кол-во Т в зонах «включенной заболони» примерно постоянно ~0,25%. Н. Рудакова

30299. **Экстрактивные вещества древесины американских пород, используемых в производстве целлюлозы. Часть I. Значение экстрактивных веществ.** Айзенберг, Бьюкенен, Уайз (Extraneous components of American pulpwoods. Part 1. The importance of extraneous components. Isenberg Irving H., Buchanan Marion A., Wise Louis E.), Paper Ind., 1957, 39, № 11, 945—946 (англ.)

Обзор. Библ. 5 назв. Л. М.

30300. **Состав водорастворимой гемицеллюлозы из древесины американского бука.** Адамс (Constitution of a water soluble hemicellulose from American beechwood (*Fagus grandifolia*). Adams G. A.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 6, 556—564 (англ.)

Извлечение хлором голоцеллюлозы буковой древесины давало гемицеллюлозу (Г) с 13,4%-ным выходом и содержанием D-ксилозы (I) 72%, D-галактозы 11% и уроновой к-ты 13,2%. Очистка сырой Г образованием комплекса с фелинговым р-ром давала химически гомог. фракцию с 83%-ным содержанием I и 15,5% 4-О.метил-D-глюкуроновой к-ты. Гидролиз полностью метилированной Г дает 2,3,4-три-О-метил-I, 2,3-ди-О-метил-I, 3-О-метил-I и 3-О-метил-2-О-(2,3,4-три-О-метил-D-глюкопиранозилуроновая к-та)-I в мол. отношении 2 : 35 : 3 : 5. На основе данных метилирования, перйодатного окисления, определений редуцирующей способности и средних значений мол. веса предложена возможная структура Г как состоящей из 45 D-ксилопиранозных единиц, связанных 1→4 при помощи β-глюкозидных связей, при наличии в молекуле двух нередуцирующих и одной редуцирующей конечных групп. Показаны различия Г, изолированных из древесины американского и европейского бука. М. Чудаков

30301. **Получение химических веществ и волокнистых материалов из древесных отходов.** Снайдер (New potentials in fibers and chemicals from wood waste. Snyder Francis H.), Forest Prod. J., 1955, 5, № 5, 341—345 (англ.)

Рассмотрены перспективы использования древесных отходов (ДО) как сырья для промышленной органич. химии. При непрерывном гидролизе ДО в присутствии H_2SO_4 (2,27—6,8 *кг* на 1 *т* абсолютно сухой щепы) получают термореактивную смолу фенольного характера (дендрол) с выходом 159—200% к весу лигнина (Л) в сырье, растворимую на 60—95% в разб. спирте и ацетоне и находящую применение как формовочный материал. При автокаталитич. р-ции ДО при т-ре 273° и pH среды ~2,8—7,0 в р-ре сульфата натрия и других солей получают легко белимую целлюлозу, пригодную как источник α-целлюлозы для произв-ва изделий высшего качества. При щел. гидролизе ДО 1—2%-ными р-рами щелочи (8—16 *кг* NaOH на 1 *т* абс. сухих ДО) при высоких т-рах получают почти колич. выход растворимых сахаров и происходит полная деполимеризация лигнина. Изучена переработка полученных сахаров при т-ре ~230° при контакте 5—15 сек. в присутствии некислотных катализаторов с образованием высоких выходов фурфурола и оксиметилфурфурола; при одновременном введении в р-цию фенолов образуются типичные смолы (novolac). При коротком контакте ДО с безводн. аммиаком при высокой т-ре получены органич. удобрения с содержанием 8—12% органич. и 3—4% аммиачного азота. Л. Михеева

30302. **Получение фурфурола из кукурузных кочерыжек.** Гимарайнс-да-Фонсека, Бускинелли (Furfural de fraçóes de sabugo de milho. Cuimarães da Fonseca Paulo, Buschinelli Julio), Rev. brasileira quim., 1955, 40, № 236, 117—120 (порт.)

Измельченную сердцевину кукурузных кочерыжек разбивали на фракции от 10 до 65 меш. Наибольшую долю (31,8%) в общем кол-ве массы занимала 3-я фракция. Выход фурфурола (Ф) по фракциям колебался от 19,7 до 25,4%. Выведена ф-ла для определения выхода Ф: $x = 21,8 + g \pm 1,8$, где x — выход Ф в % к сухому материалу, g — фактор, зависящий от гранулометрич. данных (для фракции 10 меш. $g = +1,04$; для фракции 65 меш. $g = -4,09$); знак плюс или минус при последнем члене зависит от большей или меньшей плотности фракции. Метод может быть использован в пром-сти для определения оптимальных условий получения Ф. З. Бобырь

30303. **Химическая обработка при сушке пиломатериалов.** Колгров (Chemical seasoning of lumber. Colgrove William H.), Forest Prod. J., 1956, 6, № 10, 417—419 (англ.)

Сырые пиломатериалы обрабатывают перед сушкой р-рами хим. в-в, диффундирующих вглубь влажной древесины с образованием р-ров с пониженной упругостью пара, и способствующих более быстрому и равномерному ее высыханию, без растрескивания и коробления. Наилучшие результаты дает применение водн. р-ров NaCl или мочевины с добавкой соответствующих буфферов. Н. Рудакова

30304. **Древесный уголь. Его производство и применение.** Беглингер, Лок (Charcoal — its manufacture and use. Beglinger Edward, Locke Edward G.), Econ. Bot., 1957, 11, № 2, 160—173 (англ.)

Обзор примитивных кустарных и современных индустриальных методов углежжения и сухой перегонки древесины с улавливанием побочных продуктов и брикетированием угольной мелочи. Приведены фотоснимки установок, схема произв-ва угольных брикетов, статистика годового произв-ва в США. Библ. 16 назв. Г. Брахман

30305. **Метиловый спирт.** Теодореску, Даскалеску (Alcoolul metilic. Teodorescu Constanţa, Dascalescu Mihai), Paza contra incendiilor, 1957, № 8, 22—23 (рум.)

Описан технологич. процесс получения метилового спирта перегонкой древесины по фазам произ-ва: перегонка древесины, отделение газовых продуктов, древесного дегтя и подсмольной воды; ректификация подсмольной воды. Рекомендуется ряд противопожарных мероприятий. Г. Маркус

30306. **Об удельном весе уксусной кислоты.** Хохтокари (Etikkahappojen ominaispainoista. Hohtokari E.), Suomen apteekkarilehti, 1956, № 22, 425—426 (финск.)

Сообщены сведения о торговых марках уксусной к-ты в Финляндии. При 96%-ном содержании CH_3COOH уд. в. 1,065, при 80%-ном 1,076, при 53%-ном 1,065. М. Тойкка

30307. **Изменения применяемых для консервирования древесины неорганических соединений фтора.** Шульце, Мюллер (Das Verhalten anorganischer für den Holzschutz wichtiger Fluorverbindungen im Holz. Schulze Bruno, Müller Rudolf), Holzforschung, 1956, 10, № 4, 97—108 (нем.; рез. англ.)

Установлено, что все фтористые соединения претерпевают в древесине (Д) изменения, сопровождающиеся выделением HF. При пропитке NH_4HF_2 наиболее

интенсивное выделение наблюдается за первые 80 дней после пропитки, затем процесс замедляется, через 1 год теряется около половины введенного F и в дальнейшем его конц-ия практически не меняется; при пропитке NH_4F, KHF_2 или $MgSiF_6$ за 2,5 года теряется ~50%. Для усиления консервирующего действия возможно нанесение поверхностного покрытия, препятствующего выделению HF. Строительная Д, пропитанная фторсодержащим препаратом «Осмол WB_4», после пяти лет эксплуатации содержала препарат в кол-ве 0,55 *кг/м*³, миним. сроком защитного действия этого препарата может быть принят ≥10 лет.
Н. Рудакова

30308. **Исследование процесса гидролиза древесины путем непрерывного измерения проводимости.** **Корренс, Эдельман** (Zur Untersuchung des Hydrolysenverlaufen von Holz durch kontinuierliche Leitfähigkeitsmessungen. Correns Erich, Edelmann Kurt), Faserforsch. und Textiltechnik, 1956, 7, № 12, 533—540 (нем.; рез. англ., русск.)

Исследованы изменения электропроводности (ЭП) и величины диэлектрич. постоянной (ДП) при изучении течения гидролиза древесины (Д), который проводили 74,9%-ной H_2SO_4, при 20,0°. Для определения изменения величины ДП пробы экстрагировали смесью диоксана с парафиновым маслом и измеряли ДП смеси. При гидролизе бука и сосны наблюдалось характерное падение кривых ЭП и ДП в течение гидролиза, после предварительной экстракции бука падение уменьшается и исчезает после длительной экстракции. Гидролиз сухого остатка экстрактивных в-в дает кривую ДП с резким падением. Кривые ДП при гидролизе чистой целлюлозы, ксилана, лигнина, холоцеллюлозы и полиоз Д отличаются от характера кривых самой Д. Препарат лигнина Брауна не дает падения кривой. Авторы делают вывод, что подъем кривой в начале р-ции обусловлен процессом растворения, падение кривой — р-циями побочных составных частей древесины, а не отщеплением и присоединением воды к лигнину, так как изменения в течении кривых так велики, что не могут быть объяснены отщеплением и присоединением воды.
Ю. Вендельштейн

30309. **Осахаривание древесины посредством гидролиза разбавленными кислотами. Винтер** (Sokeriliuosten valmistus hydrolysoimalla puuta laimennetuilla hapoilla. Winter A. O.), Suomen kem., 1957, 30, № 7—8, A141—A153 (финск.; рез. англ.)

Дан обзор развития теоретич. принципов и технич. усовершенствования применяемых методов гидролиза древесины (Д), в частности метод Ант-Вуоринена с принудительной циркуляцией гидролизующей жидкости в гидролизаппарате. При гидролизе сернистой к-той метод Ант-Вуоринена обеспечивает выход сахара в кол-ве 80% от содержания углеводов в Д при т-ре варки до 195° и при общей продолжительности ступенчатого процесса гидролиза 3 часа, т. е. длительности гидролиза вдвое меньшей, чем при методе Шоллера. При повышении pH процесс может быть направлен в сторону получения целлюлозы. Возможно использовать котлы для целлюлозной варки в качестве гидролизаппаратов для осахаривания Д.
М. Тойкка

30310. **Катализаторы гидрирования полисахаридов. Баландин А. А., Васюнина Н. А., Барышева Г. С., Чепиго С. В.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 3, 392

Установлено, что гидрированием целлюлозы в присутствии катализатора (0,1% Ru или Pd и 2%-ной H_2SO_4 при 156—160° и 70 *ат* в течение 2 час. можно получить выход многоатомных спиртов (МС) (сорбита) или его моноангидрида в кол-ве 82% к исходной целлюлозе. Из неочищ. гемицеллюлоз (отход вискозного произ-ва) при указанных т-ре и давлении в течение 1 часа было получено 78% МС. Ю. Чельцова

30311. **Придание лесоматериалу огнестойкости. Ланди** (Making timber fire resistant. Lundy H.), Timber Technol., 1957, 65, № 2221, 563—566 (англ.)

Приведены существующие методы для испытания на огнестойкость лесоматериалов, а также методы придания им огнестойкости обработкой хим. в-вами в различных комбинациях и кол-вах ($NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, бура, H_3PO_4, $ZnCl_2$ и др.). А. Сафьян

30312. **Глубокая пропитка трудно насыщаемой древесины хвойных. Илле** (Tiefimprägnierung von schwer tränkbaren Nadelhölzern. Ille Rudolf), Holzindustrie, 1957, 10, № 2, 57—58 (нем.)

Описаны причины затрудненной пропитки древесины хвойных и дан обзор различных методов пропитки сосновой древесины. Н. Рудакова

30313. **Новый способ нанесения пентахлорфенола на находящуюся в эксплуатации древесину. Ван Аллен** (A new method of applying pentachlorophenol to wood in place. Van Allen Ralph G.), Forest Prod. J., 1956, 6, № 10, 374—381 (англ.)

Препарат Woodtreat — густую эмульсию пентахлорфенола (I) в нефтяном р-рителе, диспергированную в воде в присутствии стабилизаторов (87% нефтяного р-рителя, содержащего 10% I и 13% воды со стабилизатором),— наносят на поверхность древесины кистью, шпателем или спец. механич. приспособлением, слоем толщиной 6—12 *мм*. По мере разрушения эмульсии происходит впитывание древесиной консервирующего в-ва, а на поверхности эмульсии образуется пленка, препятствующая испарению и выщелачиванию антисептика. Нет необходимости покрывать нанесенную пасту бандажем. При нанесении препарата на столбы из кедровой древесины среднее содержание пентахлорфенола на глубине 12 *мм* через месяц составляло 12—14,7 *кг/м*³. Н. Рудакова

30314. **Вибрационный метод пропитки древесины под давлением. Хадсон, Хенрикссон** (The oscillating pressure method of wood impregnation. Hudson M. S., Henriksson Sten T.), Forest Prod J., 1956, 6, № 10, 381—386 (англ.)

Для введения консервирующих р-ров в древесину (Д), трудно поддающуюся пропитке в обычных условиях, предложен процесс с быстрой сменой давления и вакуума от 8,08 *ат* до разрежения в 711 *мм* рт. ст., с продолжительностью циклов от 1 до 6 мин. Пропитка образцов свежесрубленной Д с большим поперечным сечением продолжается около 20 час. (свыше 400 циклов), сухой Д с малым поперечным сечением — 2 часа (40 циклов). Приведены результаты пропитки Д ели и сосны 1,5—2% р-рами соли Болидена (марки S-25 и K-33 с содержанием соответственно (в %): A_2O_5 36,0 и 34,0; CrO_3 23,5 и 26,6; ZnO 11,5 и 0; CuO 3,8 и 14,8 и конституционной воды 25,2 и 24,6) вибрационным способом и методом полного поглощения; в первом случае заболонь Д поглощала антисептик (в %, в расчете на As_2O_5) послойно (от внутренней $^1/_3$ к наружной) 0,55—0,87—1,16%, во втором случае — от следов до 0,44%. Н. Рудакова

30315. **О влиянии добавления кислоты на самопроизвольно протекающее в древесине фиксирование U- и UA-солей (Аналитические исследования выщелачивающих вод). Шульц, Зиппель** (Über die Beeinflußbarkeit der im Holz vor sich gehenden Fixierung von U- und UA-Salzen durch Säurezusätze (Analytische Untersuchungen von Auslaugwässern). Schulz W. O., Sippel E.), Holz Roh- und Werkstoff, 1956, 14, № 7, 257—267 (нем.)

Исследовано влияние добавления к-т на фиксирование «солей Вольмана» в древесине из неподкисленных смесей U- и UA-солей. Восстановление бихромата

и фиксирование мышьяка продолжается не менее 2—3 месяцев. При свободных от мышьяка U-солях типа «Триолит U» восстановление бихромата протекает медленнее, чем при свободных от фтора UA-солях типа «Таналит ИВ». Замена бихромата Na бихроматом K не оказывает влияния на скорость восстановления бихромата. Неподкисленные свободные от As U-соли фиксируются неполностью. Фтористый компонент выщелачивается в течение 4 недель до 85%. Из неподкисленных UA-солей помимо части Cr фиксируется лишь As-компонент. Величину и скорость самопроизвольно протекающего в древесине фиксирования Cr, As и F можно варьировать в широких пределах, меняя кол-ва добавляемой к-ты. Фиксирование As при прибавлении к-ты может закончиться за 4 дня. Скорость фиксирования F помимо кол-ва к-ты зависит от содержания ионов Na и K в смесях U- и UA-солей. Показано улучшение сопротивляемости поражению грибами и насекомыми древесины, пропитанной кислыми солями U и UA и промытой.

Г. Брахман

30316. Защита деревянной обшивки судов от грибов и насекомых. Калужный (Ochrona drewna okrętowego przed grzybami i owadami. Kałużny Jósef), Budown. okręt., 1956, 1, № 7, 171—174 (польск.)

Для предохранения деревянной обшивки судов от разрушения применяют различные сорта ксиламита. За рубежом (ФРГ) дерево пропитывают «солями U», образующими на поверхности волокон защитную оболочку из нерастворимых криолитов. Для защиты от грибов деревянных частей, постоянно подвергающихся действию воды, их покрывают антисептич. пастами, содержащими растворимые соли NaF или $ZnCl_2$. Надежной защитой от вредителей являются токсич. краски, содержащие соединения Cu или Hg.

С. Яворовская

30317 П. Колонна для ректификации сырого газообразного ацетона и других жидкостей. Мора (Rectifying tower for rectifying crude gaseous acetone and other fluids. Mora Fernando Mario). Пат. США 2737482, 6.03.56

Компактная и экономичная в работе установка для получения сырого ацетона (А) и его очистки отличается применением ректификационных колонн оригинальной конструкции. Р-р уксуснокислого Ca (I) вводят через распылительное устройство в цилиндрич. обогреваемую камеру (К), внутри которой движется поршень; из капелек р-ра, падающих на горячие стенки К, происходит мгновенное испарение воды, а оставшееся сухое в-во разлагается при 300° с образованием А, метилацетона и парообразного ацетонового масла (АМ) (смесь высших кетонов). Сухой остаток снимается со стенок К поршнем и выводится из К через отверстия. Газообразная смесь продуктов разложения из К поступает в дефлегматор ($Д_1$), где выделяются тяжелые масла и часть воды; несконденсированные пары вводят в концентрационную колонну (КК), дистиллят которой содержит 20—25% А. В конденсаторе образуется флегма, необходимая для работы КК, а остальная жидкость проходит через холодильник в дефлегматор $Д_2$, к верхней части которого присоединен эксгаустер, создающий пониженное давление в КК и К и обеспечивающий быстрое удаление из К продуктов разложения I. $Д_2$ соединен с отстойником (О), где отделяется более легкое АМ, которое поступает в сборник. Водн. р-р А, собирающийся в нижней части О, отводится на подогрев, а затем направляется в нижнюю часть колонны $К_2$, где, наряду с ректификацией, подвергается дополнительной хим. обработке. $К_2$ соединена с кубом, обогреваемым паром через змеевик; нижний продукт отбирают по спец. трубке, создающей жидкостной затвор. В нижнюю часть $К_2$ (выше места ввода водн. р-ра А) подают щел. р-р (Na_2CO_3, NaOH) для осаждения оставшихся масел и нейтр-ции примесей фенола. Затем пары из нижней части $К_2$ поступают в верхнюю ее часть, проходя при этом через промежуточный подогреватель, в который стекает жидкость из верхней части $К_2$: здесь происходит удаление А из жидкости при нагревании жидкости паровым змеевиком. Значительный объем подогревателя обеспечивает достаточное время пребывания в нем жидкости для выделения А. В верхней части $К_2$ происходит дальнейшая ректификация водно-А смеси и обработка минер. к-той для удаления аминов и других загрязняющих примесей. Дистиллятом колонны $К_2$ является чистый А: он конденсируется в конденсаторе, частично возвращаясь в $К_2$ как флегма, а остальное кол-во выводится через холодильник и фонарь в сборник продукта. Из дефлегматора $Д_1$ смесь АМ и воды выводится в отдельный сборник АМ, где АМ отстаивается, и отделяется от нижнего водн. слоя. В спец. ректификационной колонне АМ подвергают разгонке на отдельные фракции.

Ю. Петровский

30318 П. Способ пропитки древесины. Гнаде (Verfahren zum Imprägnieren von Holz. Gnade Karl-Heinz). Пат. ФРГ 940323, 16.02.56

Древесину обрабатывают р-рами в-в, способных к хим. взаимодействию с лигнином, напр., соединениями фуранового ряда, в частности фурфурилового спирта, фурфурола или их хлорированных производных под давлением или без него при 130°, под вакуумом или без него, затем выдерживают при 60—130 ° до указанного взаимодействия лигнина, что защищает древесину от влияния влажности и воздействия вредителей.

Г. Брахман

30319 П. Способ защиты древесины Андерс (Verfahren zum Schutze von Holz. Anders Helmut). Пат. ФРГ 941227, 5.07.56

Патентуется пропитывание древесины (Д) газообразными в-вами кислотного характера — летучими при т-ре обработки соединениями F, As, B, Cr или Hg, напр. SiF_4, HF, AsF_3, хлористым хромилом, диэтил-Hg и т. п., с предварительным эвакуированием обрабатываемого пространства и (или) с применением давления при пропускании газа, проникновение которого можно облегчать повышением т-ры, после чего проводят дополнительную обработку газами, напр. NH_3 или органич. основаниями для образования внутри Д отложений жидких или твердых продуктов р-ции. При обработке применяют камеры или брезентовые газоупорные чехлы; избыток газа отводят и улавливают в абсорберах р-рами щелочей или щел. карбонатов, используя получаемые водн. р-ры для защиты Д другими способами. Примеры. 1. Свежесрубленный сосновый ствол после удаления сучьев покрывают быстро твердеющим газоупорным лаком, заключают в эластичный газонепроницаемый чехол, в основание ствола вводят под давлением SiF_4 и вытесняют содержащуюся в проводящих путях древесины воду, выделяющуюся по каплям из вершины ствола до прекращения выделения воды или появления свободного SiF_4 в верхнем сечении ствола; остающаяся в проводящих путях часть воды вступает в р-цию с SiF_4, образуя кремневые к-ты и водн. р-р HF. Обработанный ствол извлекают из чехла и, не удаляя лака с коры, оставляют до окончания разложения SiF_4 затем подвергают окорке и применяют для изготовления строительных деталей, мебели и пр., требующих устойчивости к вредителям Д. 2. В приспособление для пропитки под давлением вносят части строительной и мебельной

Д любого вида, эвакуируют и вводят BF_2 до установившегося нормального давления, одновременно или после впуска газа аппарат нагревают; выдерживают 15—30 мин., вводят NH_3 под давл. 2 *ати*, оставляют на 2 часа (до исчезновения сильного запаха NH_3). В толще древесины равномерно образуются $B(OH)_3$ и NH_4F, лишенные запаха, предохраняющие изделия от всех видов вредителей в тропич. областях, напр. от термитов, и не препятствующие обработке деревянных частей. Избыток BF_3 поглощают р-ром NaOH. Обрабатываемые изделия не должны содержать металлич. частей. Ю. Вендельштейн

30320 П. **Способ и приспособление для пропитки древесины.** **Грубер** (Verfahren und Vorrichtung zum Imprägnieren von Holz. **Gruber Gregor**) [Verfahren und Vorrichtung zum Imprägnieren von Holz]. Пат. ФРГ 937850, 19.01.56

Одновременно с пропитыванием древесины (Д) в открытой ванне (В) пропитывают Д в осевом направлении (ОП), нагнетая пропитывающую жидкость (ПЖ) у основания и отсасывая у вершины ствола: состав и (или) конц-ия и (или) т-ра нагнетаемой ПЖ может отличаться от ПЖ ванны. Нагнетающее приспособление состоит из плиты, имеющей одностороннюю выемку, плотно привинчиваемой к основанию столба при помощи деревянного винта. Через имеющееся отверстие ПЖ подводят под давлением в пространство между плитой и древесиной. Отсасывание осуществляют при помощи воронки, соединяемой с вершиной столба через прокладку из эластичного материала. Способ обеспечивает более совершенную пропитку Д и меньшую затрату времени, сравнительно с обычными способами пропитки. Примеры пропитывающих жидкостей: а) для В 4%-ный р-р смеси динитрофенола (I), NaF, $K_2Cr_2O_7$ и соединения As; для ОП, кроме указанных в-в, в состав входит $CuSO_4$, при общей конц-ии 1%; б) ПЖ ванны — 2%-ный р-р равных частей KHF_2 и арсената K (моно), для ОП — 3%-ный р-р смеси 20 ч. I-Na, 35 ч. $K_2Cr_2O_7$ и 45 ч. ди-Na-арсената; в) ПЖ для В содержит 1%-ный р-р смеси 25 ч. полихлорфенола, 27 ч. буры и 48 ч. NaF, для ОП — 2,5%-ный р-р смеси 42 ч. $K_2Cr_2O_7$ и 58 ч. арсената Na; г) ПЖ для В содержит 2%-ный р-р смеси 30 ч. пентахлорфенол-Na, 40 ч. буры и 30 ч. соды, для ОП — 2%-ный р-р смеси 80 ч. NaF и 20 ч. I-анилина; д) для В и ОП — 2%-ный р-р 70 ч. NaF, 20 ч. арсената Na и 10 ч. буры; т-ра р-ра для В ~40°, для ОП ~15° при входе жидкости в основание столба; при одинаковом составе р-ров для В и ОП и одинаковой т-ре р-ров (напр., 15—25°) конц-ия р-ра для ОП должна быть вдвое больше, чем для В. Начальное давление у основания столба 2 *ати* в течение 10—12 час., затем повышают до 4 *ати*. Р-р для ОП можно пропускать через ствол многократно в процессе циркуляции. Приложены 3 схемы.

Ю. Вендельштейн

30321 П. **Способ обработки древесины для улучшения ее качества** (Procédé de fabrication de bois amelioré) [Badische Anilin & Soda-Fabrik A.-G.]. Франц. пат. 1082849, 3.01.55 [Chemie et industrie, 1955, 74, № 6, 1201 (франц.)]

Древесину обрабатывают водн. р-рами продуктов, получаемых в начальной стадии р-ции формальдегида (I) с в-вами (II), образующими аминопласты, и продуктов более глубокой конденсации I с II, набухающими в воде. Обработанную древесину нагревают до 60—150°. Ю. Вендельштейн

30322 П. **Высушивание паром и предохранительная обработка древесины.** **Хадсон** (Vapour drying and preservative treatment of wood. **Hudson M. S.**). Англ. пат. 732810, 29.06.55

При паровой сушке древесины в закрытом пространстве при повышенной т-ре с помощью потенциально взрывчатых органич. паров, с последующим впуском в закрытое пространство воздуха в кол-ве, образующем взрывчатую смесь, в указанное пространство вводят водяной пар (ВП) до или во время впуска воздуха, пока не установится давление, не превышающее 1,4 *кг/см²*, и парц. давление ВП по крайней мере сравняется с парц. давлением органич. паров. ВП можно вводить в конце сушки для заполнения вакуума. Для предотвращения нежелательного поглощения воды в случаях, когда требуется относительно высокая степень высушивания, закрытое пространство сначала сообщают с атмосферой и затем впускают ВП. При обработке древесины предохраняющими в-вами последние можно вводить тотчас вслед за впуском ВП. Ю. Вендельштейн

См. также: Мирицетин-3-дигалактозид из *Betula verrucola* и *R. pubescen*. 28903. Лигнин 31305. Сорбция паров метилового спирта на дегидратирующих катализаторах 28101. Кинетика десорбции ук. к-ты 28106. Получение ук. к-ты 29697, 29698, 29772. Определение воды в ук. к-те 28520. Сосновые смолы 30961. Терпены 28904, 28906, 28915, 28921. Активность производных пентахлорфенола 28693. Гидролиз 28876, 28878, 28896, 29707, 29708. Очистка сточных вод: лесохим. 29285; гидролизных з-дов 29286

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

Редактор *А. А. Зиновьев*

30323. XXV Международный конгресс фабрикантов маслобойной промышленности. Рапалло, 4—7 июня 1957 г. Бьенеме (Le XXV[e] congrès international des fabricants d'huile (I. A. S. C.) Rappallo, 4—7 Juin 1957. **Bienayme A.**), Oleagineux, 1957, 12, № 8-9, 487—491 (франц.)

30324. Положение с жирами на мировом рынке. Фор (La situation mondiale des corps gras. **Faure J. C. A.**), Oléagineux, 1957, 12, № 8-9, 495—505 (франц.)

Приведены данные по произ-ву, экспорту и потреблению на душу населения растительных масел, животных жиров, жиров морского зверя и рыбьих по отдельным странам за годы: предвоенные, 1955 г., 1956 г. (предварительно) и 1957 г. (оценка). Представлены данные по экспорту различных видов семян и масел для отдельных стран, по объему потребления жиров и масел в отдельных странах Европы и баланс произ-ва, экспорта — импорта и потребления жиров и масел в США. Г. Фрид

30325. Лейкоантоцианы в семенах хлопчатника. Чандер, Сешадри (Leucoanthocyanidin in cottonseed. **Chander Katilash, Seshadri T. R.**), J. Scient. and Industr. Res., 1957, A16, № 7, 319—320 (англ.)

Методом круговой хроматографии на бумаге установлено присутствие лейкодельфинидина в оболочках семян хлопчатника. Наблюдаемое иногда покраснение поврежденных семян происходит вследствие образования флобафенов из лейкоантоциана. А. Емельянов

30326. Хранение жмыхов перед экстракцией. Вишнепольская Ф. А., Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 9, 10—12

Исследовано поведение шнекпрессовых жмыхов (Ж), полученных по различным схемам и режимам, при транспортировке и хранении их на складах завода-изготовителя и кустовом экстракционном з-де.

При хранении (в течение 25—55 суток) подсолнечных Ж, полученных при обычном и мягком режимах по различным технологич. схемам (форпресс — экспеллер, форчан — форпресс, однократное форпрессование), содержание масла и протеина в Ж не снижается, кислотное и перекисное числа имеют тенденцию к росту, особенно заметную у перекисных чисел масла из Ж, полученных при обычном и мягком режимах по схеме форчан — форпресс. В результате транспортировки Ж увеличивается содержание мелких фракций, особенно значительно в Ж, полученном при обычном режиме по схеме форчан — форпресс. М. Землянухина

30327. **Свойства масел растительного происхождения. II. Карола** (Caratteristiche degli olii e dei grassi di origine vegetale. II. Carola C.), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1957, 34, № 2, 54—68 (итал.; рез. франц., англ., нем., исп.)

Данные о важнейших физ.-хим. свойствах растительных масел ореха бабассу, дикого шафрана, пшеничного, тунгового, фисташкового, миндального, орехового, оитисикового, перилового, рисового, китайского жира (масла семян *Stillingia*), чайного семени, какао, японского воска, ореха *Bassia latifolia* и *B. parkii*. Библ. 61 назв. Часть I см. РЖХим, 1957, 59290. Л. Фрейдкин

30328. **Уплотненные масла. Фов** (Les standolies. Fauve M.), Rev. franç. corps gras, 1957, 4, № 2, 73—79 (франц.)

Описаны процесс термич. уплотнения масел и его контроль, способы нагрева уплотняемых масел и прекращения полимеризации по достижении желаемой вязкости, влияние рода металла реакционного котла на цвет уплотненного масла. Приведены кривые изменения вязкости и кислотного числа в зависимости от продолжительности термич. обработки льняного масла при 270° при величине отношения Л : О в пределах 2,14—3,0 (Л — содержание в масле линолевой, а О — содержание в нем олеиновой к-ты), а также кривые изменения кислотности и вязкости льняного масла в зависимости от продолжительности полимеризации при разных т-рах в пределах 280—310°. Отмечено действие BF_3 на процесс уплотнения льняного масла (2% BF_3 вызывают желатинизацию масла при 105° в течение 10 мин., а при 6% BF_3 желатинизация происходит при т-ре воздуха в течение 40 час.). Указана возможность модификации уплотненных масел, напр. добавлением масла, богатого линоленовой к-той, к маслу с меньшим содержанием этой к-ты или добавлением масла с относительно большим содержанием триолеина к маслу с высокой степенью реактивности, но до уплотнения необходимо провести переэтерификацию для получения смешанных триглицеридов. Получение смешанных уплотненных масел возможно путем термич. обработки смеси льняного и тунгового масел при 220—240° до желаемой вязкости или путем термич. обработки смеси уплотненного льняного масла с тунговым, а также путем добавления тунгового масла к уплотненному льняному маслу, полимеризации в течение нескольких минут до 280° с последующим охлаждением уплотненной смеси. Г. Фрид

30329. **Об анализе рафинированных растительных масел. Принчивалле, Пиредда, Моччи** (Osservazioni sull'analisi degli oli vegetali rettificati. Nota I. Princivalle E., Piredda N., Mocci C.), Olearia, 1957, 11, № 7-8, 185—186 (итал.)

Предложено фальсификацию рафинированного оливкового масла определять по показателю преломления. Целесообразность этого метода подтверждена анализом 18 образцов местного неочищ. и рафинированного оливкового масла. А. Верещагин

30330. **О реверсии запаха орехового масла. Дюран-Верон, Прево** (Etude sur la reversion de l'huile de noix. Durant-Veron S., M-me, Prevot A.), Rev. franc. corps. gras, 1957, 4, № 10, 502-505 (франц.)

Для предупреждения реверсии орехового масла (появление в дезодорированном масле через некоторое время вкуса и запаха, не всегда совпадающего с вкусом и запахом масла до дезодорации) требуется тщательная сортировка и сушка ядра, проведение прессования и других операций в строго гигиенич. условиях. Применение антиоксиданта тиоксана (смесь моностеарата глицерина, аскорбиновой к-ты и масла из зародышей злаковых) в кол-ве 0,2% задерживает прогоркание масла. А. Емельянов

30331. **Распознавание модифицированных ненасыщенных масел. Винтершейдт** (Die Erkennung abgewandelter ungesättigter Öle. Winterscheidt Horst), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 7, 154—155 (нем.; рез. англ., франц. исп.); № 8, 181—182 (нем.)

Для определения модифицированных ненасыщ. масел методом, основанным на р-ции эпоксидной группы, навеску в 0,5 *г* обрабатывают 50%-ным избытком изопропанола и нагревают 20—30 мин. с обратным холодильником. После охлаждения смесь разбавляют 300 *мл* воды и определяют избыток хлор-ионов 0,1 н. $AgNO_3$ потенциометрически (производят также слепой опыт). По расходу $AgNO_3$ вычисляют процент эпоксидного кислорода. При этом эквивалент хлора соответствует эквиваленту кислорода. При определении омылением, дающим точные результаты, при извлечении эфиром жирной к-ты в делительной воронке необходимо следить, чтобы осаждение к-ты производилось эквивалентным кол-вом 0,5—1,0 н. HCl во избежание неправильного определения кислотного числа. Л. Ф.

30332. **Использование синтетического сезамола для открытия растительных масел и гидрогенизированных жиров. Дагетта, Брусс** (L'uso del sesamolo sintetico come rivelatore dei grassi soggetti a sesamatura. Daghetta Alberto, Bruss Ornella), Ann. sperim. agrar., 1957, 11, № 4, XCVII—CVI (итал.; рез. англ.)

Показано, что синтетич. сезамол может быть использован вместо сезамового масла для обнаружения фальсификации оливкового масла и молочного жира другими растительными маслами, гидрогенизированными жирами и маргарином с помощью р-ции Виллавеккиа-Фабрис. Для обработки 1 *ц* масла достаточно 800 *мг* сезамола. А. Верещагин

30333. **Исследование прибавления к оливковому маслу жиров постороннего происхождения. I. Проба на стерины. Витальяно, Д'Амброзио** (Ricerche sull'aggiunta di grassi de altra origine all'olio di oliva. I. Prove sugli steroli. Vitagliano M., D'Ambrosio A.), Olearia, 1957, 11, № 7-8, 169—184 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Для обнаружения фальсификации оливкового масла предложен метод обращенно-фазовой хроматографии на бумаге. Стерины после омыления масла осаждают дигитонином и затем ацетилируют, после чего разделяют ацетаты стеринов на бумаге, пропитанной гидрофобным квилоном, используя абс. метанол в качестве р-рителя и р-цию Либермана для проявления пятен. Стерины оливкового масла имеют более низкий R_f (0,33—0,41), чем стерины других растительных масел (0,49—0,58). Это дает возможность обнаружить примеси, присутствующие в кол-ве $> 20\%$. Метод не позволяет различать присутствие многокомпонентных примесей. А. Верещагин

30334. **Определение присутствия минерального масла в пищевых маслах и жирах. Венкатачалам,**

Сундарам (Test for mineral oil in edible oils and ghes. Venkatachalam V., Sundaram S.), Current Sci., 1957, 26, № 5, 157 (англ.)

К 1 *мл* отфильтрованного масла или жира (при необходимости жир расплавляют при 60°) добавляют 5 *мл* 1 н. спирт. р-ра KOH. Масло омыляют, нагревая 5 мин. с обратным холодильником, охлаждают до ~20°, не снимая холодильника. 1 *мл* охлажденной жидкости отбирают в пробирку и добавляют 10 *мл* 50%-ного спирта и тщательно перемешивают. В присутствии минер. масла р-р мутнеет. Контрольной пробой может служить нефальсифицированное кокосовое масло. Если охлажденная жидкость после омыления затвердевает, ее расплавляют до отбора пробы. Таким путем можно обнаружить 1% примеси.

М. Пасманик

30335. **Аналитическое исследование нейтрализации масел щелочью. VI. Влияние различных факторов на потери от омыления при непрерывной нейтрализации.** **Ноде, Бонжур, Арло, Денюэлль** (Etude analytique de la neutralisation alcaline des huiles. VI. Influence de divers facteurs sur les pertes par saponification au cours de la neutralisation alcaline continue. Naudet M., Bonjour S., Arlaud M., Desnuelle P.), Rev. franç. corps gras, 1957, 4, № 3, 142—148 (франц.)

В опытах непрерывной нейтр-ции смеси прессового и экстракционного масел изучали влияние т-ры масла в момент нейтр-ции, влияние избытка щелочи и продолжительности контакта масла с соапстоком на потери при нейтр-ции. Кислотность нейтрализованного масла составила $<0,1\%$, содержание мыла 0,20—0,35%. Показано, что при разных конц-иях щелочи потери от омыления значительно возрастают при увеличении продолжительности контакта масла с соапстоком от 20 до 35 сек. Для максим. снижения потерь от омыления при непрерывной нейтр-ции рекомендуется нейтрализовать масло в ненагретом виде теоретич. кол-вом щелочи, тщательно диспергированной в масле, затем нагревать смесь масла с соапстоком как можно быстрее и при миним. т-ре, допускающей эффективное центрифугирование, и тотчас же производить центрифугирование.

Г. Фрид

30336. **О промывании водой нейтрализованных растительных масел. Броэ, Бримберг, Найман** (Some problems involved in the water wash of neutralized vegetable oils. Braae Ben, Brimberg Ulla, Nyman Marianne), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 6, 293—299 (англ.)

Определение содержания мыла в нейтрализованных растительных маслах после промывания их водой показало, что некоторые из масел (кокосовое, пальмовое, оливковое) практически не содержат мыла после одной промывки, из других (льняное, рапсовое) его нельзя удалить несколькими промывками. Арахисное, подсолнечное, соевое и хлопковое масла иногда отмываются от мыла, иногда нет. Указано, что это зависит, в частности, от наличия в «сырых» маслах соединений Mg и Ca, которые не удаляются при нейтр-ции масел и при промывании их водой. Указано также, что магниевые и Ca-мыла могут попадать в масла при промывании их жесткой водой или водн. р-ров щелочей. Для масел, не поддающихся промывке, оказались ненадежными существующие методы определения мыла, так как ими не определяются кальциевые или магниевые мыла или другие соединения этих металлов. Однако содержание мыл в маслах, в том числе Ca и Mg в форме мыл или других соединений, может быть определено в неочищ., нейтрализованном и промытом масле титрованием по методу Вольфа (Wolff J. P., Oleagineux, 1948, 3, 197). Метод основан на титровании мыл, содержащихся в маслах, водно-ацетонным р-ром HCl в присутствии бромфенолового синего как индикатора. Для улучшения результатов промывки нейтрализованных масел рекомендуется предварительная их обработка конц. H_3PO_4, H_2SO_4, HCl или $(COOH)_2$ и другими к-тами, а также повторная рафинация смесью NaOH и Na_2CO_3, либо Na_3PO_4 и другими солями щел. р-ции. Для предупреждения загрязнения нейтрализованных масел Ca и Mg следует применять мягкую воду для р-ров, применяемых для рафинации и промывки масла.

А. Емельянов

30337. **Исследование процесса выделения жира из подкожного сала китов. Головин А. Н.**, Рыбн. х-во, 1957, № 6, 85—91

Исследована сравнительная эффективность мокрого, сухого и вакуумного способов выделения жира из подкожной гладкой жировой ткани кита финвала при 50, 65, 100 и 120° и изучен механизм процесса выделения жира. Выход жира при сухом способе больше, чем при мокром. Наибольший выход дает вакуумный способ. Указано, что максим. выход жира в процессе его вытопки в вакуумных котлах (~87%) может быть достигнут при измельчении жиросырья на кусочки $2\times2\times2$ *см*, удалении $\geqslant40\%$ воды из сырья и 45-мин. обработке при 100°. При последующем прессовании шквары выделяется еще 9—10% жира и суммарный его выход составляет 96—97% от его содержания в сырье.

Г. Фрид

30338. **Химия и биология рыбьего жира. Кауфман** (Die Chemie und Biologie der Fischöle. Kaufmann H. P.), Allgem. Fischwirtschaftszeitung, 1957, 9, № 39—40, 32 (нем.)

30339. **Хроматографический анализ некоторых компонентов жиров морских животных. Рейзер, Соррелс, Бендер** (Chromatographic analysis of some constituents of marine — animal oils. Reiser Raymond, Sorrels Mary Frances, Bender Maurice), Commerc. Fisheries Rev., 1957, 19, N4a, Suppl., 9—10 (англ.)

Жиры морских животных разделяют на колонке силикагеля на 5 фракций элюированием пятью различными системами р-рителей. Каждую фракцию концентрируют и разделяют на компоненты хроматографированием на фильтровальной бумаге из стеклянных волокон, пропитанной силикагелем. Значения R_f в отдельных опытах значительно колеблются, а отсутствие закономерности в размере пятен липидов и различия в толщине применявшейся бумаги делают невозможной колич. оценку пятен. Показано, что 1-я фракция содержит витамин A — пальмитат, холестерилпальмитат, сквален, гексадецилпальмитат и токоферолы. Все триглицериды и часть жирных спиртов составляют 2-ю фракцию. Остаток жирных спиртов, витамин A, холестерин и витамин D_3 обнаружены в 3-й фракции; 7-дегидрохолестерин в этой фракции не обнаружен. В 4-й фракции содержатся жирные к-ты, а в 5-й — фосфолипиды. В составе фосфолипидов обнаружен только фосфатидилэтаноламин, а лецитин не обнаружен. Наряду с хроматографированием смесей известного состава, разделяют также природные масла. В жире тресковой печени Super D обнаружены триглицериды, витамин D_3, витамин A, фосфатидилэтаноламин и неидентифицированный компонент. Те же компоненты, а также сквален обнаружены в жире тресковой печени Silmo.

А. Верещагин

30340. **Новые продукты из рыбьих жиров. Часть 3. Получение и разделение жирных спиртов из рыбьих жиров. Гругер** (New products from fish oils. Part 3. Preparation and separation of fatty alcohols made from fish oils — a preliminary study. Gruger Edward H., Jr), Commerc. Fisheries Rev., 1957, 19, N4a, Suppl., 13—17 (англ.)

Восстановлением металлич. Na получены смеси высокомолекулярных жирных спиртов (ЖС) из рыбьих жиров и исследованы методы разделения этих смесей. Этим способом получены: цетиловый спирт из метилпальмитата, октадециловый спирт из метилстеарата и олеиловый спирт из метилолеата, а также ЖС из жира менгады и из сардинного жира. Неочищ. ЖС из этих жиров представляли собой жидкие маловязкие светло-коричневые смеси насыщ. и ненасыщ. ЖС (выход 85—90%), которые разделялись низкотемпературной кристаллизацией (ацетон, —18°), после чего ненасыщ. ЖС подвергались дальнейшему разделению и идентификации. При фракционированной дистилляции (давл. 0,1—10 *мм* рт. ст.) не извлекалось значительное кол-во высококипящих полиненасыщ. спиртов (кубовый остаток составил 34,3% исходного материала). Исследовано также фракционирование ЖС методом противоточного распределения. Показатели рефракции подтвердили возможность разделения ЖС на фракции, которые подвергались дальнейшему исследованию для определения степени ненасыщенности и длины углеродной цепи соответствующих спиртов. Для определения степени возможной очистки различных фракций ЖС использована хроматография в колонне с применением в качестве адсорбента смеси фуллеровой земли, порошкообразного кремния и раздробленной окиси кальция. Наличие конъюгированных двойных связей в смесях сырых ЖС и в отдельных фракциях, полученных при дистилляции этих ЖС, установлено спектрофотометрич. исследованиями в УФ-области. Намечено также изучение возможности использования комплексных соединений с мочевиной для фракционирования смеси насыщ. и ненасыщ. ЖС из рыбьих жиров. Часть II см. РЖХим, 1958, 6061.
Г. Фрид

30341. **Влияние излучения высокой энергии на окисление олеиновой кислоты и метилолеата. Дьюган, Ландис** (Influence of high radiation on oxidation of oleic acid and methyl oleate. Dugan L. R., Jr, Landis Paul W.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1956, 33, № 4, 152—154 (англ.)

Сравнительное окисление образцов олеиновой к-ты при 20° в темноте и облучении γ-лучами из источника Co^{60} показало, что последнее значительно активизирует процесс.
Г. Молдованская

30342. **Гидрирование хлопкового масла на скелетном никелевом катализаторе. Сокольский Д. В., Волошин И. И.,** Изв. АН КазССР, Сер. хим., 1956, вып. 10, 63—68

Изучена кинетика гидрирования хлопкового масла при 40—150° на Ni-скелетном катализаторе, полученном в результате обработки р-ром щелочи Ni — Al-сплава. Указано, что оптимальная т-ра гидрирования 130—140°. Кол-во катализатора 0,15—0,25% к весу масла. Энергия активации 4000—5000 *кал/моль*. При 160° катализатор теряет активность из-за утраты водорода, извлекаемого маслом при высоких т-рах.
Н. Близняк

30343. **Кинетика гидрогенизации чистых алифатических эфиров. II. Моноолефины: *цис-транс*-изомерия. III. Полиолефины: селективность действия скелетного никеля. Ванденхёвел** (The kinetics of the hydrogenation of pure fatty esters. II. Mono-olefinic systems: *cis-trans* isomerism. III. Poly-olefinic systems: selectivity of raney nickel. Vandenheuvel Franz A.), J. Amer. Oil Chemists Soc., 1956, 33, № 11, 531—535; 1957, 34, № 1, 12—15 (англ.)

II. Результаты кинетич. анализа гидрогенизации метиллинолеата и метилолеата. Приведены расчеты констант скоростей и график сравнения кривых, полученных на основании вычислений, с данными опытов.

III. Расчеты сделаны в предположении, что гидрогенизация метиллинолеата характеризуются наличием параллельных последовательных р-ций второго порядка. Установлено, что р-ция идет без *цис-, транс*-изомеризации и перемещения двойных связей. Были приготовлены различными способами образцы скелетного Ni типа W_5, хранившиеся на холоду под 95%-ным спиртом в атмосфере H_2, N_2 или воздуха. Показано, что катализатор быстро теряет активность, особенно катализатор, хранившийся без H_2 или N_2. Часть I см. РЖХим, 1957, 64972.
В. Красева

30344. **Методика определения содержания отдельных низших жирных кислот в промывной воде. Бродская Н. И., Цысковский В. К.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 8, 28—30

Применен метод распределительной хроматографии для выделения к-т $C_1 - C_4$ из сточных вод з-дов синтетич. жирных к-т. Адсорбентом служит силикагель марки МСК, обработанный 10 н. HCl и промытый до отсутствия р-ции на Cl в промывной воде, который затем промывается абс. спиртом и сухим эфиром, высушивается в вакууме, растирается и просеивается через сито 200 меш. Для подготовки хроматографич. колонки (длина 30 *см*, диам. 10 *мм*) ее заполняют 5—6 *г* силикагеля, смоченного 1,5—2 *мл* воды и тщательно растертого, заливают в нее 10%-ный р-р (Р) бутанола в хлороформе и оставляют адсорбент под слоем р-рителя. Методика анализа: 50 *мл* исследуемой воды отгоняют под вакуумом и 5—10 *мл* отгона нейтрализуют NaOH по фенолфталеину и выпаривают досуха. Полученный порошок, содержащий смесь Na-солей к-т $C_1 - C_4$, смешивают с 0,5—1 *г* безводн. $KHSO_4$ и выделенные к-ты 6-кратно экстрагируют Р. Хроматографирование начинают с открытия нижнего крана колонки для стока р-рителя; из вытекающей жидкости отбирают пробу ~ 2 *мл*. Затем в колонку вводят 0,5—1 *мл* упомянутого экстракта исследуемых к-т. Сначала бензолом вымывают масляную (I) и пропионовую (II) к-ты, отбирают снизу колонки фракции по 2 *мл* и титруют (по фенолроту) спиртовым 0,05 н. р-ром NaOH, не содержащим CO_2. Затем вымывают Р CH_3COOH (III) и HCOOH (IV) и отобранные снизу колонки пробы титруют тем же путем. Выделение отдельных к-т соответствует максимумам кривой «кол-во щелочи, пошедшее на титрование,— кол-во прошедшего через колонку р-рителя». При этом кол-во к-т, вымытых бензолом, соответствует сумме I и II, а. кол-во к-т, вымытых Р, соответствует сумме III и IV в пробе. Содержание IV определяют в параллельной пробе окислением окисью ртути и, следовательно, в результате получают содержание IV и III в отдельности и сумму I и II.
Г. Фрид

30345. **Доклад подкомитета по моноглицеридам Комитета по анализу жиров (США) за 1956 г. Болли, Мармор, Привет, Рини, Уокер, Пол** (Report of F. A. C. monoglyceride subcommittee — 1956. Bolley D. S., Marmor R. A., Privett O. S., Rini S. J., Walker R. C., Pohle W. D.), J. Amer. Oil Chemists Soc., 1957, 34, № 6, 301—302 (англ.)

Приведены результаты сравнительного определения моноглицеридов: 1) методом Мейнера (образец растворяют в р-ре 5% диметилформамида в хлороформе с последующим окислением спирт. р-ром йодной к-ты (I); по окончании р-ции добавляют р-р $NaHCO_3$ и KJ, свободный J_2 титруют стандартным р-ром арсенита Na с крахмалом в качестве индикатора); 2) методом экстракции (образец растворяют в хлороформе, глицерин извлекают водой; добавляют I в водн. р-ре CH_3COOH. Кол-во I, израсходованное на окисление моноглицеридов, определяют йодометрич. титрованием р-ром тиосульфата Na с индикатором — крахмалом);

3) распределительным методом (образец растворяют в хлороформе, добавляют равный объем воды, взбалтывают и дают разделиться смеси на две фазы. Моноглицериды хлороформенной фазы определяют как в предыдущем случае). Рекомендован 3-й метод как наиболее точный. А. Емельянов

30346. **Изучение земель Заурастра. Часть I. Гохил** (Studies in Saurashtra earths. Part I. Gohil H. B.), Oils and Oilseeds J., 1956, 9, № 6, 9—11 (англ.)

Описаны результаты изучения хим. состава и отбеливающего действия различных белых глин типа бентонита, огнеупорных и фулеровой земли. Н. Соловьева

30347. **Температура вспышки растворов восков. Уайт, Миллер, Саймон, Лайт, Джерарди** (Flash point of solvent type waxes. Whyte D. E., Miller W. K., Simon R. H., Light A. K., Gerardi C. A.), Soap and Chem. Specialties, 1956, 32, № 8, 133—136, 159 (англ.)

Даны краткая характеристика и обзор приборов и методов определения т-ры вспышки, а также результаты исследований т-ры вспышки трех полировочных составов: разб. политуры для автомобилей, средневязкой политуры для мебели и вязкой политуры для пола. Установлено, что т-ра вспышки таких продуктов не должна заметно отличаться от т-ры вспышки их р-рителей, если вести определение без местных перегревов продукта. Поэтому не рекомендуется чрезмерное охлаждение испытуемого образца до анализа во избежание повышения вязкости продукта, усиливающей его склонность к местному перегреву. Анализ следует начинать при т-ре ниже ожидаемой т-ры вспышки на 39—44° (вместо 17°). Испытуемый образец перемешивают со скоростью 900 об/мин. и нагревают на 1±0,1° в 1 мин. (вместо 5—6°). Г. Фрид

30348. **Новые синтетические твердые воска для получения средств по уходу за полами. Гиллер** (Neue synthetische Hartwachse zur Herstellung von Bodenpflegemitteln. Gieler Robert), Prakt. Chem., 1956, 7, № 12, 416, 418 (нем.)

Приведены рецептуры паст для ухода за полами на основе синтетич. восков. М. Рейбах

30349. **Смачивающая способность составов для ухода за полами. Заппер** (Prüfung des Netzveromögens von Selbstglanzemulsionen. Sapper W.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 15, 446 (нем.)

Смачивающая способность эмульсии (Э) характеризуется скоростью стекания капли Э по наклонной плоскости. Условно приняты: кол-во наносимой на плоскость Э 0,05 *мл*, длина отрезка пути, на котором регистрируется время протекания Э, 50 *мм*, угол наклона плоскости 20°, материал пластинки, по которой стекает Э, типографский картон (ДК 22 с), покрытый черной типографской краской (Mettschwarz neutral P127), т-ра окружающей среды 20°. Скорость стекания Э с очень хорошей смачивающей способностью <10 сек. Дан фотоснимок и кратко описан лабор. прибор для этих определений. Н. Гарденин

30350. **Потребительская оценка качества мастик для полов. Джой** («The consumer's viewpoint» on floor finishes. Joy William H.), Soap and Chem. Specialties, 1957, 33, № 5, 121, 123, 127 (англ.)

Рассматриваются свойства трех видов мастик для полов различных по назначению и применяемых в различных климатич. условиях. Дается сравнительная оценка достоинств и недостатков мастик, составленных на основе восков и эмульсий из синтетич. смол, в отношении внешнего вида покрытых ими полов, продолжительности эксплуатации покрытий и сопротивления скольжению для полов из различных материалов. С. Светов

30351. **Продукты конденсации окиси этилена в производстве мыла. Чакерт** (Äthylenoxyd — Kondensationsprodukte in der Seifenindustrie. Tschakert Hans E.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 21/1, 610—612; № 22, 651—654 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описано влияние синтетич. в-в (СВ) на качество туалетных мыл «люкс» и наполненных. Приведены величины усушки, твердости (поверхностной и общей), хрупкости и эластичности мыл, показывающие положительное влияние СВ. Указывается, что СВ облегчают применение противоокислителей и способствуют использованию карбоксиметилцеллюлозы или полиакрилата, пережиривающих средств (жирных спиртов, алкилоламидов жирных к-т, ланолина, сорбита и др.), фосфатов, дезинфицирующих, дезодорирующих, гермицидных и других облагораживающих средств. Описано влияние СВ (продукты конденсации жирных спиртов и аминов с окисью этилена, алкилоламиды жирных к-т, полиэтиленоксидный воск 6000 и др.) на качество туалетных мыл при хранении. СВ вводились в кол-ве 2—5% в туалетную основу с ⩾80% жирных к-т. Образцы хранились в течение 1, 3, 6 и 18 месяцев. Состояние образцов по окончании сроков хранения фиксировалось по внешнему виду (цвет, глянец, хрупкость, растрескивание, чешуйчатость, пятнистость, прозрачность). Сравнение с контрольным образцом (без СВ) указывает на положительное влияние большинства СВ. Даны фотоснимки образцов, характеризующие влияние различных в-в на цвет мыла, и сводная таблица состояния мыл после хранения. Г. Шураев

30352. **Определение содержания мыла с помощью ионнообменных смол. Дженкинс** (Determination of soaps by ion exchange resins. Jenkins J. W.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1956, 33, № 5, 225—226 (англ.)

Описано приготовление адсорбционной колонки со смолой Довекс 50 и результаты анализа мыл, приготовленных из индивидуальных жирных к-т. При прохождении р-ра мыла через колонку происходит вытеснение жирных к-т, которые определяют титрованием щелочью р-ра, вышедшего из колонки. Даны результаты анализа этим способом нескольких образцов кремов для бритья, шампуня, мыльных хлопьев с указанием изменений, необходимых для отдельных случаев, напр. при пережиренных или содержащих электролиты продуктах. Этот метод дает возможность определить до 99,80% мыла, содержащегося в исследуемом образце. С. Энгель

30353. **Шебекинский комбинат синтетических жирных кислот и жирных спиртов. Кудряшов А. И.**, Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 11, 33—35

30354. **Развитие производства поверхностноактивных веществ промышленного назначения. Моррисро** (New developments in industrial detergents. Morrisroe John), Soap and Chem. Specialties, 1957, 33, № 5, 47—51, 135, 137 (англ.)

Приведены статистич. данные о произ-ве и потреблении поверхностноактивных препаратов в США за 1955 г. с подразделением в соответствии с их хим. природой и сравнительные данные 1947 и 1954 гг. Дается обзор изменений в области использования различных видов сырья, создания препаратов с новыми свойствами; усовершенствований процессов произ-ва; расширения областей применения. С. Светов

30355. **Свойства и классификация поверхностноактивных веществ.**— (Propriété et classification des tensio-actifs.—), Annuaire ind. corps gras et déterg., 1957, Montreuil (Seine), 1957, 32—36 (франц.)

30356. **Изучение поверхностноактивных веществ за пределами США. Уэлс** (Detergent research abroad.

Wells F. V.), Soap and Chem. Specialties, 1957, **33**, № 5, 57—60 (англ.)

Сообщение об открытии в Голландии научно-исследовательской лаборатории — филиала американского акционерного общества Unilever Research. Описание ее помещений, аппаратуры и оборудования. Излагаются основные проблемы, которые в ней будут разрабатываться. С. Светов

30357. **Полимерные неионогенные поверхностноактивные вещества.** Стантон (Polymeric nonionic surfactants. Stanton Warren B.), Soap and Chem. Specialties, 1957, **33**, № 6, 47—49 (англ.)

Излагаются общие принципы синтеза поверхностноактивных в-в, образуемых последовательным присоединением окиси пропилена и окиси этилена к пропиленгликолю или другому подходящему соединению, напр. этилендиамину. Обсуждается влияние структуры и соотношения размеров частей молекул на свойства поверхностноактивных в-в. С. Светов

30358. **Синтетические моющие средства на основе жирных кислот.** Бенерджи (Synthetic detergents from fatty acids. Banerjee S. C.), Indian Soap J., 1957, **22**, № 12, 257—261 (англ.)

Указано на необходимость произ-ва в Индии поверхностноактивных в-в (ПАВ), главным образом для текстильной пром-сти. Указано, что наиболее подходящим источником сырья в местных условиях может служить олеиновая к-та. Даны схемы технологич. процесса получения ПАВ восстановлением их в спирты и последующим сульфированием или конденсацией с соответствующими сульфопроизводными. С. Светов

30359. **Алкилоламиды жирных кислот в промышленности. I.** Хемброу (Fatty alkylolamides as fine chemicals in industry. I. Hembrough George R.), Chem. Prod., 1957, **20**, № 7, 288—290 (англ.)

30360. **Оксиалкиламиды жирных кислот. 2. Области применения.** Даттон, Рейниш (Fatty acyl alkylolamides. 2. Applications. Dutton K. R., Reinisch W. B.), Manufact. Chemist, 1957, **28**, № 4, 176—180 (англ.)

Синтетические моющие средства плохо удерживают загрязнения в объеме моющего р-ра после удаления их с ткани; присутствие соды, в отличие от фосфатов, еще более усиливает этот недостаток. Сульфированные алкилоламиды (I) не имеют этого недостатка, они удерживают загрязнения в объеме р-ра даже лучше, чем мыло. Способность I предохранять ткань от ресорбции загрязнений повышается, если применять смесь сульфированных (3 ч.) и несульфированных (1 ч.) I. В отличие от других синтетич. моющих средств I могут применяться с мылом, не понижая моющей эффективности такой смеси по сравнению с моющей способностью каждого из входящих в смесь компонентов. I являются хорошими эмульгаторами и потому используются для приготовления различных косметич. препаратов. Часть I см. РЖХим, 1958, 12675. Ф. В. Неволин

30361. **Жидкие и пастообразные моющие средства.** Хейде (Flüssige und pastenförmige Waschmittel. Heide Siegfried), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, **83**, № 22, 655—656 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приведены данные о возрастающем произ-ве жидких и пастообразных моющих средств. Указаны типы их и высказаны соображения о составе, свойствах и применении. Г. Шураев

30362. **Безводные моющие средства для рук.** Бич (Waterless hand cleaners. Beach Willis J.), Soap and Chem. Specialties, 1957, **33**, № 6, 43-46, 109 (англ.)

Обсуждаются общие вопросы произ-ва безводн. моющих средств (классификация в зависимости от характера входящего в их состав р-рителя, физ. свойства, история их развития, методы испытаний, стандартизация). С. Светов

30363. **Об определении молекулярного веса и температур плавления алкилполиэтиленоксидов.** Керен, Рёш (Über Molekulargewichts- und Schmelzpunktbestimmungen an Alkylpolyaethylenoxyden. Kehren M., Rösch M.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 20, 567 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приведены результаты определения мол. весов по видоизмененному методу Раста продуктов конденсации окиси этилена и нормальных жирных спиртов с числом атомов C 8, 10, 12, 14, 16 и 18 и с числом звеньев окиси этилена в цепи 3, 5, 7, 9, 10, 11, 13, 15, 20 и 25. Л. Песин

30364. **О тонкой структуре полиоксидных соединений.** Рёш (Feinstruktur — Probleme an Polyoxy-Verbindungen. Rösch M.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, **59**, № 9, 745—750 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Указывается, что углеводородные цепи, кроме зигзагообразной структуры, могут иметь другие формы, если в состав молекулы, кроме C и H, входят другие атомы с остаточной валентностью, периодически прерывающие углеводородную цепь. Напр., в модели полиоксиметиленов CH_2-группы и O-атомы винтообразно размещаются вокруг оси при укорочении элементарных групп на 0,8 А. Цепь полиоксиэтиленов при определенной степени полимеризации также переходит в винтообразную форму, в которой влияние симметрии и внутримолекулярных сил на свойства молекулы проявляется сильнее, чем в полиоксиметиленах. Приведены соображения также и в отношении полиоксипропиленов. Рассмотрены модели цепей полиоксидных соединений. Г. Шураев

30365. **Удерживание загрязнений в процессе мытья детергентами; модельные опыты.** Татибана, Цудзуки (Tachibana Taro, Tsuzuki Michi), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 11, 895—899 (японск.)

За единицу общей адгезии между поверхностью и частичками принято соотношение числа частичек ($< 20\ \mu$) SiC, $CaCO_3$ или стекла, осажденных на целлофановой поверхности, к числу частичек, которые отпадают от этой поверхности, если прибор, содержащий суспензию, повернуть вверх дном. Указанное соотношение показывает незначительный максимум для ряда детергентов, прибавленных к суспензии. Найдена следующая зависимость выпадения частичек под влиянием добавленных детергентов: Na-додецилсульфат > полиоксиэтиленгликольдодециловый эфир > > додецилпиридинбромид. Испытывалось также влияние различных высокополимерных соединений, добавленных к суспензии, и был выявлен максимум влияния на выпадение частичек при добавлении этих полимеров к суспензии. Выведена следующая зависимость: полиоксиэтиленгликоль > поливиниловый спирт > Na-карбоксиметилцеллюлоза > метилцеллюлоза > Na-альгинат. Однако прибавление высокополимерных соединений к Na-лаурилсульфату снижает его моющую способность, за исключением карбоксиметилцеллюлозы, которая значительно улучшает моющее действие. На основе полученных эксперим. данных обсуждается механизм моющего действия. Н. Соловьев

30366. **Качественная оценка стабильности пены моющих средств для мытья посуды.** Линертс, Майерс (Qualitative foam stability evaluation of hand dishwashing detergents. Leenerts Lester O., Myers Howard J.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, **34**, № 7, 361—363 (англ.)

Предложен новый метод испытаний и оценки эффективности моющих средств по кол-ву и стабиль-

сти образуемой ими пены. В качестве прибора для испытания используется домашняя стиральная машина с двумя барабанами. К р-рам через 3 мин. после пуска машины добавляют загрязняющую смесь, составленную из компонентов, обычно встречающихся в действительных загрязнениях посуды (жиры, яичный порошок, овощные соки, крахмал и т. п.). С отбираемых через известные промежутки времени проб р-ров производят фотоснимки, по которым можно судить о характере образующейся пены и о времени, в течение которого она разрушается после прибавки загрязняющей смеси. При испытаниях может быть произведено сравнение качества двух одновременно испытываемых препаратов. Результаты испытаний показали хорошую сопоставимость их с результатами органолептич. испытаний тех же в-в. Отмечается хорошая воспроизводимость результатов испытаний как в отношении первоначально образующейся пены, так и стабильности ее при воздействии загрязнений.

С. Светов

30367. **Количественное определение карбоната и бикарбоната натрия в мыльных порошках в присутствии других компонентов. Крайчинович, Йованович** (Quantitative Bestimmung von Natriumcarbonat und Natriumhydrocarbonat neben anderen Komponenten in Seifen pulvern. Krajcinovic M., Jovanovic J. Dj.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 9, 753—755 (нем.; рез. исп., англ., франц.)

Для определения карбоната (I) и бикарбоната (II) в присутствии мыла, силиката Na, сульфата и тетрабората Na, определяемых обыкновенными методами, навеску мыльного порошка высушивают при 145° до постоянного веса для удаления общей (в том числе и кристаллизационной) воды и CO_2 из II. Содержание общей воды определяют азеотропной отгонкой с ксилолом. Разница между потерей веса при высушивании и общим содержанием воды дает вес CO_2 из II, по которому рассчитывают кол-во II (коэф. 3,818). I определяют по разнице между общим содержанием CO_2, определяемым в аппарате Гейсслера, и кол-вом CO_2 в II, которое равно удвоенному кол-ву CO_2, удаленному из II высушиванием навески мыльного порошка. По найденному кол-ву CO_2 в I определяют кол-во I (коэф.) 2,40). При проверке этого метода на модельном образце разница между действительным кол-вом II и найденным составила 0,53%; а для I 0,2%, считая на $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

Г. Шураев

30368. **Антимикробная активность детергентов. Гейсен** (Les activités antimicrobiennes des détergents. Ghuysen J. M.), Rev. méd. Liège, 1957, 12, № 17, 457—464 (франц.)

Неионогенные поверхностноактивные в-ва не имеют бактерицидного действия, анионные и катионные убивают вегетативные формы; активность их зависит от pH. Так, анионный детергент «аэрозоль ОТ» не действует на стафилококков при pH 8 и уничтожает их в течение 10 мин. (при разведении 1/32000) при pH 5. Антимикробная активность связана с поверхностноактивным действием и зависит от длины молекулярной цепочки. Поверхностноактивные в-ва адсорбируются бактериальной клеткой и, изменяя проницаемость клеточных стенок, вызывают выход из клетки в-в цитоплазмы и гибель бактерий.

А. Емельянов

30369. **Структура и активность компонентов флотационных сосновых масел. Дезальбр** (Structure et activité des constituants des huiles de pin de flottation. Desalbres L.), Rev. ind. minerale, 1956, 38, № 642, 379—386 (франц.)

Установлено, что пенообразующая способность (ПС) сосновых масел связана с наличием в них терпеновых спиртов с общей ф-лой $C_{10}H_{18}O$. Наиболее активной гидроксильной группой является третичный гидроксил, за ним следует вторичный. Выводы, полученные при рассмотрении 2-фазной пены, не полностью воспроизводятся в присутствии твердой фазы. Между растворимостью и ПС не обнаружено прямой зависимости даже для одного и того же семейства. Указано, что ПС молекулы связана со всей совокупностью свойств функционального и структурного порядка.

М. Липец

30370 К. **Сбор и переработка технических животных жиров. Пшедпелский** (Zbiórka i przerób technicznych tłuszczów zwierzęcych. Przedpełski Stefan. Warszawa, Wydawn. Przem. Lekkiego i Spożywcz, 1957, 164 s., il., 13.50 zł.) (польск.)

30371 К. **Ежегодник промышленности жиров и детергентов: 1957 г.** (Annuaire de l'industrie des corps gras et de la détergence. 1957. Montreuil (Seine), J. Deit., 1957, 222 p.) (франц.)

30372 С. **Жиры рыб. Методы испытаний. Определение йодного числа** (Trany. Oznaczanie liczby jodowej). Польск. ст., PN-54, A—85900: 1954 (польск.)

30373 С. **Жиры рыб. Методы испытаний. Определение перекисного числа** (Trany. Oznaczanie liszby nadtlenkowej). Польск. ст., PN-54, A—85904: 1954 (польск.)

30374 С. **Жиры рыб. Методы испытаний. Определение кислотного числа** (Trany. Oznaczanie liczby kwasowej). Польск. ст., PN-54, A-85905

30375 С. **Жиры рыб. Методы испытаний. Определение витамина A** (Trany. Oznaczanie witaminy A). Польск. ст., PN-54, A—85901: 1954 (польск.)

30376 С. **Жиры рыб. Методы испытаний. Определение удельного веса** (Trany. Oznaczanie ciężaru właściwego). Польск. ст., PN-54, A—85903: 1954 (польск.)

30377 П. **Процесс экстракции материалов, содержащих масло или жир** (Process for extracting materials containing oil or fat) [Wacker-Chemie Ges.]. Англ. пат. 708761, 12.05.54

Патентуется процесс экстракции масличных семян и животных жиров (рыбий жир, туловищный жир и др.), содержащих животный клей. Исходный материал обрабатывают перегретым паром для превращения его в гомог. массу и облегчения обезжиривания и затем экстрагируют тетрахлорэтиленом (I), который отгоняют для удаления влаги из экстрагируемого материала. Последний отделяют от жидкости, промывают I, обрабатывают парами I и удаляют остатки I обработкой острым паром. Затем экстрагируемый материал освобождают от остатков влаги и избытка р-рителя обработкой перегретым паром с доведением т-ры до 119°. Полученный сухой порошкообразный обезжиренный материал может служить кормом для животных.

О. Сладкова

30378 П. **Процесс и аппарат для рафинации масел и жиров. Мильберс, Зондерман** (Process of and apparatus for refining oils or fats. Milbers Arthur, Sondermann Karl) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. США 2733253, 31.01.56

Процесс рафинации осуществляется путем тесного контактирования масла с щелочью при перемешивании паром или инертным газом в аппарате, работающем под глубоким вакуумом, предназначенным для высушивания смеси масла с образовавшимся при нейтр-ции мылом. Мыло затем высаливается, и чистое обезвоженное масло отделяется от смеси мыла с солью на центрифуге. Аппарат для нейтр-ции представляет собой вертикальный цилиндрич. сосуд, разделенный при помощи внутренней трубы и радиальных перегородок на 6 секций, сообщающихся между

собой через щели в перегородках. В каждой секции находится по одной трубке, открытой с обоих концов и отстоящей на небольшом расстоянии от днища аппарата. В каждой из этих трубок имеется змеевик, используемый для нагрева или охлаждения смеси масла с щелочью. Секции разделены вертикальной перегородкой, имеющей щель, на две группы по 3 секции в каждой, причем во 2-й по направлению движения смеси масла с щелочью группе секций поддерживается более глубокий вакуум, чем в 1-й группе; при помощи разности давлений смесь масла с щелочью перемещается из 1-й группы секций во 2-ю. Смесь масла с щелочью поступает в 1-ю секцию и, подхваченная струей пара или газа, вводимого в каждую трубку, движется по трубке кверху, интенсивно перемешиваясь; через щель в перегородке между секциями смесь переходит во 2-ю секцию, где совершается аналогичная операция, и т. д. Нейтр-ция рапсового масла с 5%-ной кислотностью 25%-ным содовым р-ром с 10%-ным избытком против теоретич. кол-ва при 25° в первых 4-х и при 50° в последних 2-х секциях и при остаточном давлении в 1-й группе секций 30 *мм* рт. ст. и во 2-й группе 18 *мм* рт. ст. с последующим высаливанием 0,38% сульфата натрия с конц-ией 15% показала, что рафинированное масло содержит 0,03% свободных жирных к-т при 22% нейтр. жира в соапстоке в пересчете на безводн. и свободное от соли мыло. В. Белобородов

30379 П. Рафинация растительного масла. Вольф, Хейс (Vegetable oil refining. Wolff Hans, Hayes Lester P.) [A. E. Staley Manufacturing Co.]. Пат. США 2754309, 10.07.56

При удалении из растительных масел слизевых в-в водой добавляют 0,01% (к весу масла) кетена (I), смешивают, дают отстояться и отделяют водн. фазу от масла. В случае лецитинсодержащих масел смешивают последние при 30—100° с ~ 0,015% I и 1,5% воды (к весу масла), перемешивают до отделения водн. фазы от масляной. Обработку соевого масла проводят при 30—100° ~ 0,051% I и 1,5% воды. После удаления слизевых в-в масла дезодорируют паром под повышенным давлением и при повышенной т-ре и используют дистиллят для получения отогнанных с паром жирных к-т. Пример. К 500 *мл* экстрагированного соевого масла добавляют 7,5 *г* воды. Смесь энергично помешивают и пропускают через нее I в течение 160 сек. при 60° (0,2 *г* I или 0,058% к весу масла), центрифугируют смесь для отделения масла. Этим способом получают масло хорошего качества, без осадка. А. Емельянов

30380. Способ вытопки жира и получения желатины. Сифферд, Андерсон (Rendering process for recovery of fat and gelation. Sifferd Rebert H., Anderson Lindson P.) [Armour and Co.]. Пат. США 2748152, 29.05.56

Патентуется процесс получения животного жира с одновременным получением желатины. Жировое сырье тонко измельчают и затем густую содержащую воду массу подают в зону нагрева, которую масса проходит при турбулентном перемешивании паром. По выходе из зоны варки смесь центрифугируют для отделения жира от водн. р-ра, который представляет собой р-р желатины. Прохождение материала через зону варки может быть ограничено промежутком времени < 1 мин. при 100—160°. Пример. 5440 *кг* свиного жиросырья, измельченного до частиц размером ~3,2 *мм*, предварительно подогревают до ~ 43°. Получившуюся полужидкую массу перекачивают при скорости ~91 *кг/мин* через паровой подогреватель, в котором она растапливается при 100° и атмосферном давлении. По выходе из подогревателя расплавленную массу непрерывно подают в центрифугу, где разделяют на 2 фазы: водомасляную эмульсию и нерастворимые белковые частицы. Твердые белковые частицы направляют в отдельный приемник, а эмульсию перекачивают во вторую центрифугу, в которой разделяют на 3 части: чистый обезвоженный жир; жир в смеси с водой и мелкие частицы мяса, взвешенные в воде. Первую часть отправляют на дальнейшие операции для получения свиного жира; 2-ю часть перекачивают в 3-ю центрифугу, а 3-ю часть примешивают к сырью, поступающему на обработку. Вторую фракцию в центрифуге разделяют на водн. фазу, используемую при изготовлении корма для скота, и жир с небольшим кол-вом воды возвращают во 2-ю центрифугу для повторной сепарации. В результате такой обработки получают 4940 *кг* свиного жира. С. Светов

30381 П. Метод вытапливания животных жиров. Дейен, Кристенсен (Method of rendering animal fats. Dayen William R., Cristensen Kenneth M.) [Hygrade Food Products Corp.]. Пат. США 2745856, 15.05.56

Жировую ткань измельчают до 3—15 *мм* и предварительно нагревают в котле до 38—49°; ожиженную таким образом массу непрерывно перекачивают в трубчатый противоточный теплообменник, где она нагревается под давлением при 71—77°. Отсюда массу перекачивают непрерывно в молотковую дробилку, где она измельчается на частицы в 50—100 μ, затем поступает в котел, в котором поддерживается т-ра 66—93°, и наконец поступает на центрифугирование для отделения жидкого жира от воды и белковой массы. Указано, что метод позволяет осуществить процесс в течение нескольких секунд, получить продукт превосходного качества с относительно большим периодом хранения и выходом (для говяжьего жира 89—92% от содержания его в сырье и содержанием влаги < 0,2%). А. Вавилова

30382 П. Метод выделения жиров (Method of separating fats) [Soc. An. Frigorifico Anglo]. Австрал. пат. 201067, 29.03.56

Жировое сырье с разрушенными оболочками клеток подвергают высокочастотной вибрационной обработке при т-ре несколько ниже т-ры коагуляции белковых в-в, но выше т-ры плавления жира. После этого жировое сырье пропускают через сито с отверстиями, способными отделить большую часть твердых в-в, а жидкую часть центрифугируют для отделения жира от крови, растворимого альбумина и т. д. О. Сладкова

30383 П. Способ получения высокомолекулярных жирных кислот из остатков от дистилляции. Лутер (Verfahren zur Gewinnung von hochmolekularen Fettsäuren aus Destillationsrückstländen. Luther Martin) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 958557, 21.02.57

Остатки от дистилляции, содержащие смесь жирных к-т, образующихся при окислении парафинов, обрабатывают р-рами к-т при т-рах, незначительно превышающих 100°, и затем отгоняют при пониженном давлении. Пример. 100 ч. остатка от дистилляции смеси жирных к-т, полученных окислением парафинов бурого угля, содержащего 14% неомыляемых в-в, размешивают с 100 ч. 25%-ной H_2SO_4 в течение 0,5 часа при 95°, отмывают H_2SO_4 горячей водой, остаток высушивают и дистиллируют затем с водяным паром под вакуумом в 1 *мм*. При нагревании до 340° получают 40% дистиллята с содержанием ~80% жирных к-т и числом омыления 176. А. Емельянов

30384 П. Метод производства шортенинга. Гриффин, Фисс, Кирс (Method for manufacturing shrotening. Griffin Dustin H., Fiss Roy N., Kiers Lucas) [Hunter Pakcing Co.]. Пат. США 2728675, 27.12.55

Непрерывный поток свиного жира вводят в закрытую систему, где в него врабатывают газ. Массу под давлением перекачивают в шнековый охладитель, куда подают также смесь масла с животными фосфатидами, которую предварительно превращают в коллоидно-дисперсное состояние, и холодной пускают под давлением потоком в упомянутый шнековый охладитель, в определенном соотношении к потоку жира с выработанным газом. Смесь подвергают турбулентному движению, и затем пропускают через два смесителя для получения мягкого шортенинга. В. Мазюкевич

30385 П. **Воскообразная композиция. Феррис, Дьюлинг, Тенч** (Wax composition. Ferris Seymor W., Duling Irl N., Jr, Tench John D.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2734365, 14.02.56

Для свечей, не размягчающихся при $\sim 38°$, предназначаемых для длительного горения равномерным пламенем, разработан твердый воскообразный состав. Дистилляцией воскообразных углеводородов нефти при 2 *мм* отбирают легко перегоняющуюся фракцию, т. кип. 182—260°, содержащую 20—30% масел. Дистиллят, перегоняющийся при 204—293°, растворяют в смеси метилэтилкетона, бензола и толуола, охлаждают и выделяют жидкую часть с т. кип. 182—304°. Воскообразный продукт мелкокристаллич. структуры получают обрабатывая р-рителем часть, перегоняющуюся при > 304°. Эти 3 фракции смешивают в соотношении (45—55) : (40—50) : (5—7). В. Мазюкевич

30386 П. **Способ отбелки восков, воскообразных продуктов, жиров и масел. Шеллер** (Verfahren zum Bleichen von Wachsen, wachsartigen Stoffen, Fetten und Ölen. Scheller Emil) [Deutsche Gold- und Silber-Schedeanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 938501, 2.02.56

Запатентован способ отбелки восков, воскообразных продуктов, жиров и масел с применением в качестве отбеливающего средства хлоритов, преимущественно водн. р-р хлорита натрия, с которым отбеливаемый продукт в жидком виде перемешивается при повышенной т-ре не в кислой среде. По окончании процесса отбеленный продукт подвергается промывке. Преимущества способа: 1) не требуется, как при отбелке гипохлоритов, предварительный перевод воска или воскообразных продуктов в эмульсию с последующим переводом отбеленной эмульсии в прежнее жидкое состояние, 2) отбеленный продукт не содержит сколько-нибудь заметных кол-в хим. связанного хлора, 3) предотвращается образование легко летучей и дурнопахнущей двуокиси хлора, 4) обеспечивается лучший эффект отбелки по сравнению с применением перекисей (напр., H_2O_2). До и после отбелки хлоритом натрия трудноотбеливаемых продуктов рекомендуется также обработка их отбельными землями или восстановителями, напр. гидросульфитом. Описаны примеры применения способа для отбелки пчелиного и карнаубского восков, касторового и копытного масел. Пчелиный воск после предварительной перетопки и промывки отбеливается при 80—90° перемешиванием с 19,2%-ным р-ром хлорита натрия при расходе 0,2% активного кислорода в форме $NaClO_2$, а по окончании отбелки перемешивается с небольшим кол-вом горячей воды, и после отстаивания снимается светлый отбеленный воск. Г. Фрид

30387 П. **Способ производства состава для чистки обуви и натирки полов. Рузицка** (Verfahren zur Herstellung eines streufähigen Leder- und Fußbodenpflegemittels. Rusitzka Heinrich). Пат. ФРГ 941510, 12.04.56

Патентуемый способ произ-ва состоит в применении воды, вместо применяемых в настоящее время органич. р-рителей, в качестве среды для распределения восковой основы и других в-в, входящих в состав препаратов для чистки обуви и натирки полов. Воска и другие в-ва распределяют в воде в виде эмульсии типа «масло в воде» с применением соответствующих эмульгаторов, напр. алкилсульфонатов, алкиларилсульфоната, сульфированного касторового масла и др. Пример. Расплавляют 50 *г* восковой основы, вводят в нее в нагретом виде 2—10 *г* эмульгатора для получения эмульсии типа «масло в воде» и 20—50 *г* органич. р-рителя: бензина или скипидара. В полученный р-р при помешивании вводят постепенно сначала немного теплой воды, а после образования однородной эмульсии много холодной воды. Осаждающиеся твердые хлопья отделяют от воды и высушивают. В массу можно вводить дезинфицирующие средства, напр., тимол в смеси с камфорой. И. Этингоф

30388 П. **Метод приготовления мыла. Пальмквист** (Method of soap-making. Palmqvist Fredrik Teodor) [Aktiebolaget Separator]. Пат. США 2744922, 8.05.56

Сваренное мыло высаливают р-ром NaOH, что обеспечивает быстрое выделение ядра. Его отделяют центрифугированием. Нейтр-цию незначительных остатков щелочи, находящейся в ядре, осуществляют посредством двуосновных или полиосновных к-т или кислых солей этих к-т (фосфорная, борная, угольная, серная, лимонная, щавелевая, фталевая и т. д.). В этом случае не происходит образования высоковязких солей, затрудняющих перемешивание реагентов, что имеет место при нейтр-ции щелочи свободными жирными к-тами; не происходит также и возникновения мыльного клея. Для иллюстрации метода в патентном описании приведены диаграммы, показывающие состав возникающих мыльных фаз в зависимости от конц-ии NaCl. Ф. Неволин

30389 П. **Метод и схема непрерывного процесса производства мыла** (Method and installation for continuous soapmaking) [Aktiebolaget Separator]. Австрал. пат. 163194, 16.06.55

Непрерывный процесс произ-ва мыла состоит в проведении реагирующих материалов через многочисленные последовательные стадии. Омыляющий агент (щелок) (I) вводят в кругооборот в пункт, расположенный впереди пункта введения омыляемого в-ва (жира) (II); участок между этими пунктами является зоной выдержки. I и II непрерывно соединяют в определенном соотношении, после чего смесь заставляют циркулировать в соответствующей части аппарата. Прибавляемому объему смеси I и II точно соответствует кол-во омыленного жира, который непрерывно выводится из кругооборота в следующую стадию. Т. Кефели

30390 П. **Несодержащая мыла моющая смесь. Росс** (Non-soap detergent composition. Ross John) [Colgate-Palmolive Co.]. Пат. США 2731422, 17.01.56

Патентуется моющая смесь, состоящая из растворимого в воде детергента — моносульфата моноглицерида высшей жирной к-ты, имеющего 8—22 атомов С в жирнокислотной или в жирноарильной группах, и из 1—10 вес.% первичных насыщ. одноатомных жирных спиртов с 14—18 атомами С (тетрадеканол-1, гексадеканол-1, октадеканол-1, тетрадеканол + октадеканол (1 : 1), гексадеканол + октадеканол (1 : 1), спирты, полученные каталитич. восстановлением жирных к-т и др.). Е. Киселева

30391 П. **Смеси синтетических моющих средств. Вайтал, Лифтин** (Synthetic detergent compositions. Vitale Peter T., Liftin Muriel Eileen) [Colgate — Palmolive Co.]. Пат. США 2746931, 22.05.56

Патентуются смеси, состоящие из алкиларилсульфонатов, жирных спиртов и амидов и неорганич. солей, напр. из 10—50% алкиларилсульфонатов, 1—10% алифатич. спирта с 12—18 атомами С и такого же

кол-ва соединения ф-лы RCONXY, где RCO — алифатич. ацильный радикал и X, Y — H или алкилольный радикал, содержащий до 5 атомов C, смеси Na_2SO_4 и фосфорных солей. Ф. Неволин

30392 П. Моющие композиции. Стейнер (Detergent compositions. Stayner Richard D.) [California Research Corp.]. Пат. США 2731421. 17.01.56

Для повышения пенообразовательной способности и пеноустойчивости р-ров синтетич. моющих средств обычно вводят в композиции алкилоламиды, но это приводит к комкованию и слеживанию моющих порошков. Патентуется состав композиций синтетич. моющих средств на основе моноалкилбензолсульфонатов, в состав которых для повышения устойчивости пены входит Na-соль алкилдиглицина. Последнюю готовят из C_8-C_{18}-алкиламина (с прямой цепью) и Na-соли хлоруксусной к-ты. Обычно в состав композиции входят: 10—50% алкилбензолсульфоната; 0,5—10% алкилдиглицина и остальное сульфат натрия, триполи- и тетрапирофосфат натрия. Приготовление алкилдиглицина: 51 *г* лауриламина, 21 *г* $NaHCO_3$ и 25 *мл* изопропанола помещают в круглодонную колбу (на 500 *мл*) с мешалкой. Смесь нагревают до 65° и добавляют по каплям в течение ~ 15 мин. р-р 59 *г* Na-соли хлоруксусной к-ты в 75 *мл* воды, поддерживая т-ру без нагревания в пределах 65—80°. После введения всего р-ра нагревают 3 часа с обратным холодильником до полного удаления CO_2. Р-р полученного продукта имеет pH 7,5. Ф. Неволин

30393 П. Моющие составы для обыкновенной и тонкой стирок. Фрочер, Тейхман, Ибершер (Verfahren zur Herstellung von Waschmitteln für Fein- und Grobwäsche. Frotscher Herbert, Teichmann Lothar, Ueberschär Klaus). Пат. ФРГ 12691, 11.02.57

Моющие составы (С) предназначаются для стирки при низких т-рах чувствительных к щел. среде текстильных изделий (напр. из шерсти, шелка или изделий, окрашенных нестойкими красителями), а при высоких т-рах — изделий, допускающих умеренную щел. среду (напр. из хлопка, льна). С содержит, кроме обыкновенных нейтр. моющих средств, кислородотдающих соединений и наполнителей, буферную смесь (БС), изменяющую pH моющего р-ра за счет отдачи CO_2. БС, кроме бикарбонатов щел. металлов (в основном Na), содержит любую твердую при нормальной т-ре к-ту или кислую соль любой многоосновной к-ты или смесь из твердых к-т и кислых солей. БС добавляется в С в кол-ве, обеспечивающем pH моющего р-ра 7—7,5 при 30—40° и 8,5—10 при 70—100°. Пример. Р-р, состоящий из 34% первичных алкилсульфатов, 6% алкилсульфонатов, 16% полифосфата Na, 10% тринатрийфосфата, 4% гликолята целлюлозы и 30% наполнителя (Na_2SO_4 с небольшим кол-вом NaCl), высушивают при распылении до порошкообразного состояния. 50 ч. этого порошка смешивают с 50 ч. ВС, состоящей из 30% динатрийпирофосфата и 70% бикарбоната Na. Водн. р-р ~ 5 *г/л* этого С при 30—40° имеет pH 7,1—7,2 и при длительном хранении не превышает 7,5; при нагревании до 90—100° его pH быстро повышается до 9,3—9,6. Н. Гарденин

30394 П. Моющий состав. Рекке (Waschmittel. Raecke Bernhard) [Henkel & Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 945945, 15.11.56

Патентуются моющие составы (С), характеризуемые добавкой к ним комплексных растворимых в щел. среде соединений Al. В С входят синтетич., щел., стойкие в жесткой воде и обычно не содержащие натуральных мыл моющие средства. Добавка соединений Al предназначена для снижения раздражающего действия р-ра С на кожу рук. Пример: 1) приготовление комплексного соединения Al: р-р из 300 вес. ч. кристаллич. $Al_2(SO_4)_3$ в 750 вес. ч. воды смешивают с р-ром из 300 вес. ч. сегнетовой соли в 750 вес. ч. воды, усредняют NaOH до pH 7—7,5 и высушивают распылением при 95—100°; 2) приготовление С: растворяют в воде при размешивании 13 вес. ч. алкилбензолсульфонокислого натрия (алкильная группа должна иметь ~ 12 атомов С), 20 вес. ч. сульфонатов жирных к-т, 5 вес. ч. мерзолята, 30 вес. ч. соды, 12 вес. ч. тетранатрийпирофосфата, 20 вес. ч. глауберовой соли и 10 вес. ч. описанного выше соединения Al. С обладает хорошими моющими свойствами (при кипячении) и не раздражает кожи рук. Н. Гарденин

30395 П. Очищающие кожу средства в форме таблеток. Циге (Hautreinigungsmittel in Tablettenform. Ziege Karl Heinz) [Puhl & Co.]. Пат. ФРГ 936648, 15.12.55

Патентуются очищающие кожу средства в форме таблеток, состоящие из мыла, механически очищающих добавок (древесная мука, опилки и т. п.) и различных спец. добавок (щел. соль метакремневой к-ты, сода, бикарбонат, перборат, перекись Na). Последние в присутствии воды, вводимых в таблетки к-т, напр. винной к-ты, и $MnSO_4$ выделяют газы (CO_2, O_2), способствующие быстрому распаду таблеток. Таблетки покрывают тонкой пленкой из воска, лака и т. п. Н. Фрумкина

30396 П. Процесс приготовления композиций синтетических моющих средств. Уэлс, Мосс (Process for making detergent compositions. Wells Louis E., Jr, Moss Henry V.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2746930, 22.05.56

Патентуется способ приготовления композиций моющих средств в виде сыпучих порошков из жидких и полутвердых продуктов конденсации жирных к-т, жирных спиртов и аминов с окисью этилена. Пример 1. 100 ч. безводн. тетрапирофосфата смешивают с 40 ч. продукта конденсации 100 ч. таллового масла с 160 ч. окиси этилена. К смеси постепенно, при постоянном перемешивании добавляют воду в таком кол-ве, чтобы из безводн. тетрапирофосфата получить десятиводный. Готовый продукт содержит ~ 20% продуктов конденсации и 80% десятиводного тетрапирофосфата натрия. Пример 2. 15 ч. продукта конденсации таллового масла с окисью этилена прибавляют к 62 ч. тонкоизмельченного триполифосфата натрия и тщательно перемешивают. Затем прибавляют 23 ч. жидкого силиката и перемешивают еще 10 мин. или более. Получается порошкообразный продукт. Добавляют также карбоксиметилцеллюлозу. Один из типичных составов подобных порошков: продукт конденсации окиси этилена 20%, десятиводный тетрапирофосфат натрия 67%, силикат натрия ($Na_2O : SiO_2 = 1 : 3,2$) 9%, карбоксиметилцеллюлоза 1,5%, кальцинированная сода 2,5%. Ф. Неволин

30397 П. Способ получения капиллярноактивных продуктов конденсации. Мюнстер (Verfahren zur Herstellung von kapillaraktiven Kondensationsprokdukten. Münster Wilhelm) [Badische Anilin & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 935603, 24.11.55

Капиллярноактивные в-ва получают введением в фенол или нафтол, напр., ксиленол, диметилдиоксибензол, β-нафтол, крезол или хлорфенол (неалкилированные высокомолекулярным остатком) в среднем на 1 моль более одного пропильного или изопропильного остатка обычным методом в присутствии H_2SO_4, $AlCl_3$ и BF_3 с применением р-рителя или без него. Пропил- или изопропилфенол или -нафтол очищают дистилляцией и вводят гидрофильные группы обработкой окисью этилена. Продукты такого рода, содержащие в молекуле алифатич. остаток с короткой цепью, являются хорошими смачивающими агента-

ми, с длинной цепью — моющими средствами. Их можно смешивать с неионогенными или катион- или анионоактивными диспергирующими средствами. Примеры. 1. В 660 ч. фенола при ~20° вводят 26,4 BF_3, затем при 100—120° смесь газа, которая, наряду с насыщ. углеводородом, содержит 33% пропилена. После увеличения общего веса на 560 ч. смесь промывают, нейтрализуют и перегоняют. Получают фракцию, содержащую ~800 ч. пропилфенола с т. кип. 90—105°/22 *мм* и гидроксильным числом 309. 50 ч. этой фракции перемешивают после прибавления 5 ч. NaOH при 120—150° с 850 ч. окиси этилена в автоклаве. Получают продукт с колич. выходом, растворимый в воде на холоду, с точкой помутнения 37°. 2. 181 ч. пропилфенола смешивают после прибавления 2 ч. NaOH при 120° с 880 ч. окиси этилена. Получают с колич. выходом в оскопробный продукт, растворимый в воде. Эти продукты могут также найти применение в косметич. и фармацевтич. пром-сти. Н. Фрумкина

30398 П. **Производство моющих порошков.** Крукшанк, Кей (Manufacture of detergent powders. Cruickshank James H., Kay Eric) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канадск. пат. 511415, 29.03.55

Способ произ-ва сыпучих моющих порошков состоит в нагревании от 60 до 160° бикарбоната щел. металла в присутствии детергента, напр., продукта конденсации алкилфенола (алкильная группа которого имеет 6—20 атомов С), и окиси этилена, взятой в кол-ве 5—20 молей. Содержание детергента в смеси 5—30 вес.%, а нагревание должно быть осуществлено так, чтобы ≥35% бикарбоната перешло в карбонат. С. Энгель

30399 П. **Катионные поверхностноактивные вещества и процесс их приготовления** (Cationic surface active agents and process for preparing them) [Soc. An. Farmaceutici Italia]. Англ. пат. 730394, 25.05.55

Патентуются катионные моющие поверхностноактивные в-ва, обладающие бактерицидными свойствами общей ф-лы $2,4\text{-}[(NH{-}C(NH_2){=}NH_2{+}]_2{=}C_6H_3{=}{=}OR]A^{2-}$, в которой A^{2-} — радикал сильной к-ты, напр. галоидоводородной, серной или азотной, R — алкильный радикал с прямой цепью, содержащей 8—16 атомов С. Соли приготавливают взаимодействием алкилового эфира 2,4-диаминофенола или его соли с цианамидом в горячем р-рителе (этиловый спирт для низших алкиловых эфиров, смеси этилацетата, воды и метилового спирта). Р-ция заканчивается при кипении р-ра. Описано приготовление дигидрохлоридов *н*-пропилового, *н*-бутилового, лаурилового и цетилового эфиров 2,4-дигуанидинфенола. Т. Кефели

30400 П. **Способ получения органических электронейтральных солей сульфонимидов.** Гётте (Verfahren zur Herstellung organischer Elektroneutralsalze von Sulfonimiden. Götte Ernst) [Dehydag Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 952897, 22.11.56

Для получения соединений общей ф-лы $R = X(R'{=}{=}Y)N{=}Z$ (R и R′ — одинаковые или различные углеводородные остатки, X и Y по меньшей мере один $-SO_2{=}$, а другой CO-группа, $Z = NR^2R^3R^4R^5$ или $-SR^2R^3R^4$, где R^2, R^3, R^4, R^5 — углеводородные остатки, которые могут содержать гетероатомы, гетероатомные группы) подвергают NH_4-соли, содержащие по меньшей мере один высокомолекулярный углеводородный остаток, взаимодействию с водорастворимыми солями дисульфон- или сульфонкарбонимидов. Смешивают водн. р-ры эквимолекулярных кол-в хлористого додецилпиридиния и диоктадецилсульфонимида натрия; полученный $C_5H_5N(C_{12}H_{25}){-}N(SO_2C_{18}H_{37})_2$ высушивают, обрабатывают спиртом, фильтруют и отгоняют спирт, остается воскообразный остаток. Аналогично получают электронейтральную соль взаимодействием эквимолекулярных кол-в хлористого диметилциклогексил-октадециламмония и дитолилдисульфонимиднатрия (I). Водн. р-р образовавшегося сульфониевого соединения при р-ции изодецилмеркаптана с $(CH_3)_2SO_4$ смешивают с I, образовавшийся воскообразный продукт $(CH_3)_2S(C_{12}H_{25}){-}N(SO_2C_7H_7)_2$ промывают горячей водой и высушивают. Эти соединения обладают эмульгирующими свойствами. О. Магидсон

30401 П. **Приготовление непылящих органических моющих композиций.** Дженкинс (Preparation of non-dusting organic detergent compositions. Jenkins Russell L.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2742436, 17.04.56

Патентуется способ приготовления непылящих синтетич. моющих средств (МС), основанный на добавлении к композициям МС 0,5—5% продуктов конденсации фенола с окисью этилена, которые содержат на 1 моль фенола 1—25 молей окиси этилена. Они могут быть введены смешением с твердыми МС, а также добавлением к композициям или р-рам МС с последующим высушиванием. Ф. Неволин

30402 П. **Метод приготовления не образующего пыли мыльного порошка.** Брадфорд (Method of making dustless soap powder. Bradford Purdy) [Swift and Co.]. Пат. США 2730507, 10.01.56

Патентуется способ приготовления гранулированного, не образующего пыли, мыльного порошка путем прибавления при перемешивании к обычному мыльному порошку, хлопьям или стружке 5—20% жирных к-т и соответствующего кол-ва щелочей для омыления жирных к-т. Все тщательно перемешивается до образования гранул. Продукт просеивают для отделения комочков. Пример. 100 *кг* мыльных хлопьев, содержащих (в %) 80 мыла, 5 силиката натрия, 5 соды и 10 воды, смешивают с 15 *кг* фосфата натрия, 10 *кг* соды и 10 *кг* модифицированной соды (смесь 38% бикарбоната, 48% карбоната натрия и 14% воды). После тщательного перемешивания при ~20° и обычном давлении прибавляют 10 *кг* Неофат S-142 (продажный продукт, состоящий (в %) из 46 олеиновой к-ты, 39 линолевой к-ты, 3 линоленовой к-ты и 12 смоляных к-т) и перемешивают до полного омыления жирных к-т. Готовый продукт просеивают для отделения слипшихся комочков. Ф. Неволин

30403 П. **Химический способ очистки.** Паульсен, Паульсен (Chemisches Reinigugsverfahren. Paulsen Franz, Paulsen Gerhard) [Paulsen & Co. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 951208, 25.10.56

Химический способ очистки с применением р-рителей и мыла или синтетич. моющих средств отличается тем, что наряду с этими в-вами употребляют хлорофилл в маслорастворимой форме в кол-ве ~2—8% (предпочтительно 3%) к весу мыла или синтетич. моющего средства. Текстильный материал перед очисткой подвергают кондиционированию в помещении с относительной влажностью воздуха ≥ 60% (предпочтительно 85—90%) в течение ~1/2—4 час. и затем с повышенным содержанием влаги вносят в очищающее средство. Очистка абсолютно сухого текстильного материала может привести к изменению цвета или окрашиванию материала. Способ полностью устраняет неприятный запах в теплых, меховых и других вещах и материалах и придает им свежий и приятный запах. Н. Фрумкина

30404 П. **Процесс отбелки при стирке белья.** Робсон, Шелтмайр (Process of bleaching during laundering. Robson Homer L., Sheltmire William H.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2733120, 31.01.56

Обелка белья при стирке осуществляется с помощью гипохлорита Na, но р-ры этого продукта нестойки. Применение для этой цели гипохлорита Ca (I), более стой-

кого продукта, является предпочтительным. Но в этом случае могут образовываться нерастворимые Са-мыла в виде хлопьев и осаждаться на белье. Установлено, что если конц-ия мыла в р-ре ниже критич. конц-ии образования мицелл, то не образуется хлопьевидных Са-мыл, а они присутствуют в молекулярно-дисперсном состоянии. На этом основании патентуется применение высококачественного сухого I для отбелки белья. I вводят в стиральный барабан во время второго полоскания, когда конц-ия мыла в р-ре < 200 *мг* на 1 *л*. Ф. Неволин

См. также: Исследование природных жиров 10829Бх. Показатели жира свиней в зависимости от возраста 11023Бх. Определение витамина А в марганце 10835Бх. Техника безопасности в произ-ве растительных масел 29350. Теплоемкость водн. р-ров некоторых мыл 28139. Строение жидкокристаллич. системы мыло — вода 28141

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редактор *М. С. Гарденин*

30405. **Свойства и изменения систем вода — сахароза, содержащих добавки и кристаллическую твердую фазу. I. Мацелка** (Adalékanyagokat és kristályos szilárd fázist tartalmazó szaharóz — viz, rendszerek tulajdonságai változásai. I. Maczelka László), Élelm. ipar., 1956, 10, № 8, 231—239 (венг.)

Обзор. Библ. 53 назв. Г. Ю.

30406. **О способе оценки различных сортов сахарной свеклы. Брыкчинский** (Uwagi o sposobie oceny wartości gospodarczej odmian buraka cukrowego. Brykczyński Jerzy), Gaz. cukrown., 1957, 59, № 2, 33—35 (польск.)

Выведена ф-ла для расчета рентабельности отдельных сортов сахарной свеклы. Я. Штейнберг

30407. **Оценка различных сортов сахарной свеклы в отношении потерь при хранении. Брыкчинский** (Ocena wartości gospodarczej odmian buraków cukrowych a straty przy przechowaniu. Brykczyński Jerzy), Gaz. cukrown., 1957, 59, № 7, 194—196 (польск.)

Обсуждается проблема определения потерь сахара при хранении свеклы для выбора наиболее ценных сортов. Намечена методика исследований. Приведены данные об урожайности и сахаристости свеклы в различных странах в 1946—1955 г. Я. Штейнберг

30408. **Свойства и особенности переработки мороженой сахарной свеклы. Шнейдер** (Eigenschaften und Verhalten frostgeschädigter Rüben bei der Zuckerfabrikation. Schneider F. Diskussion). Zucker, 1957, 10, № 17, 375—383; № 21, 471—478 (нем.)

Исследована микробиологически и аналитически (с применением хроматографии на бумаге) замороженная и оттаянная свекла. Установлено, что мороженая свекла заражена бактериями, существенных изменений в содержании белковых в-в нет, общее содержание азота снижено за счет микробиологич. распада аминокислот. На полупроизводственной установке выявлено следующее: сырой сок поддается переработке на сахар, если его доброкачественность > 80 и pH > 5; производительность диффузионной установки 70—80% по сравнению со свежей свеклой; при дефекации выпадает удовлетворительно фильтрующийся (декантирующийся) осадок при pH 8,5—8,6, который вновь диспергируется при дальнейшей добавке извести и снова выпадает уже в сильно щел. среде (при введении до 1,3% CaO от веса свеклы). Рекомендуется при переработке сокращать время и снижать т-ру диффузии, исключить горячую дефекацию и не добиваться высоких значений pH, увеличить процент возврата сатурационной грязи в сырой сок, при уваривании конечное значение pH сиропа держать в пределах 7—8, добавляя в выпарку соду. Сильно испорченную свеклу перерабатывать после диффузии на сухой жом и мелассу. Дискуссия. Н. Гарденин

30409. **Дискуссии по вопросам улучшения диффузионного процесса. Томчинский** (Dyskusja nad usprawnieniem procesu dufuzyjnego. Tomczyński Bronisław), Gaz. cukrown., 1957, 59, № 1, 7—12 (польск.)

На основании статистич. данных проанализирована работа диффузионных батарей сахарной пром-сти ПНР за кампанию 1955 г. Приведены основные показатели диффузионной аппаратуры и данные, характеризующие работу различных типов установок. Я. Штейнберг

30410. **Адсорбция и десорбция ионов кальция стружкой. Карратерс, Олдфилд** (Absorption and desorption on calcium ions by cossettes. Carruthers A., Oldfield J. F. T.), Internat. Sugar J., 1957, 59, № 706, 277—281 (англ.)

Лабораторными опытами установлено, что обессахаренная стружка способна адсорбировать ионы кальция из воды, применяемой для процесса диффузии; при содержании в 1 *кг* жома 300 *мг* кальция дополнительно может быть адсорбировано из воды еще до 250 *мг* кальция. В зависимости от содержания кальция в свекловичной стружке в процессе диффузии констатирована десорбция ионов кальция и в диффузионном соке обычно содержалось 0,005% кальция. Присутствие в воде других катионов уменьшает адсорбцию кальция жомом, что бывает при возврате диффузионной воды на диффузию. Г. Бенин

30411. **Некоторые вопросы химии очистки соков. Добжицкий** (Niektóre zagadnienia chemii oczyszczania sokow. Dobrzycki Jan), Gaz. cukrown., 1957, 59, № 6, 142—147 (польск.)

Обзор технологии и физ.-хим. основ всех стадий (предварительная и основная дефекация, 1-я и 2-я сатурация) процесса очистки сока. Библ. 26 назв. Я. Штейнберг

30412. **Опыты по применению 2,4-динитрофенилгидразина для анализов в сахарном производстве. Загродзкий, Ольшенко-Пёнткова** (Próby zastosowania 2,4-dwunitrofenylohydrazyny w analityce cukrowniczej. Zagrodzki S., Olszenko-Piontkowa Z.), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 6, 258—259 (польск.)

Соответствующие гидразоны получены взаимодействием в среде водн. спирта глюкозы (3 моля) и гидрохлорида 2,4-динитрофенилгидразина (2 моля). Полученные препараты оказались непригодными для аналитич. целей, кроме идентификации. Я. Штейнберг

30413. **К вопросу улучшения сахарорафинадного производства. Рапп** (4-way sugar refining improvement. Rapp Harold), Food Engng, 1957, 29, № 5, 74, 77—78 (англ.)

Рассмотрены мероприятия, благодаря которым фирма Refined Syrups and Sugars, Inc. (США) достигла значительного улучшения в работе своих предприятий, выпускающих сахарный сироп: автоматизация процесса очистки сахарного р-ра, полученного из аффинированного сахара-сырца (добавление фосфорной к-ты и CaO), применение ионитов в монослое, установка листовых фильтров для удаления мути и автоматизированных быстроходных центрифуг. Г. Бенин

30414. **О работе прибора МС-2. Афанасенко С. С.**, Сахарная пром-сть, 1957, № 10, 37—39

Описана установка прибора МС-2 з-да МОСКИП по упрощенной схеме (без подачи сжатого воздуха) и результаты эксплуатации в течение двух сезонов для контроля работы мерников диффузионного сока.

М. Гарденин

30415. **Применение гидроциклонов в сахарной промышленности. Цирфус** (Hidrociklon cukoripari alkalmazása. Czirfusz Miklós), Cukoripar, 1956, 9, № 7, 147—152 (венг.)

О применении гидроциклонов для известкового молока, сока после 2-й сатурации и отходящих вод сахарных з-дов.

Г. Юдкович

30416. **Непрерывная фильтрация сока первой сатурации. Денькур** (Continuous filtration of first carbonation juice. Delcourt J.), Sugar, 1957, 52, № 8, 21—23 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 78604.

Г. Б.

30417. **Второй сезон работы фильтрпрессов системы Шарейко. Гуральчик** (Druga kampania biotniarek Szarejki. Góralczyk Wiesław), Gaz. cukrown., 1957, 59, № 5, 123—125 (польск.)

Изложены результаты работы на 2 сахарных з-дах, где 4 фильтрпресса обеспечивают суточную переработку 1200 *т* свеклы; промывка грязи 13—18 мин. и потери сахара в грязи 0,13% (в пересчете на свеклу), удаление грязи гидромеханическое. Фильтрующая ткань — стилон легко очищается обработкой разб. соляной к-той (очистка фильтрпрессов потребовалась после 33 дней работы) и выдерживает без повреждений до конца сезона. См. также РЖХим, 1957, 56239.

Я. Штейнберг

30418. **Выварка выпарки. Блонский П. П.**, Сахарная пром-сть, 1957, № 8, 45

Рекомендуется для выварки выпарки брать с диффузии воду, нагретую до 90°, что сокращает время выварки на ⩾ 3 час.

М. Г.

30419. **Устранение образования накипи в выпарных аппаратах сахарных заводов. Ковальский** (Combaterea încrustațiilor din evaporatoarele fabricilor de zahăr. Covalschi Tr.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1956, № 6, 1—2 (рум.)

Перечислены причины, вызывающие образование накипи. Описаны методы для предотвращения образования накипи (технологич. и механич., электрич. и хим.) и способы для ее удаления.

Я. Матлис

30420. **Зависимость теплового хозяйства сахарного завода от сахаристости свеклы и величина откачки сырого сока. Мозель** (Abstimmung der Wärmewirtschaft einer Zuckerfabrik auf den Zuckergehalt der Rüben und den Rohsaftabzug. Mosel Peter), Z. Zuckerind., 1957, 7, № 6, 261—271; № 7, 317—329 (нем.; рез. англ., франц.)

Показано влияние изменений содержания сахара в свекле и потерь сахара на диффузии на кол-во перерабатываемой свеклы. Дана оценка принятой технологии переработки свеклы, как по полученным производственным показателям, так и по литературным данным и выявлены изменения в кол-вах продуктов на различных стадиях произ-ва в зависимости от сахаристости свеклы и величины откачки сырого сока и связанные с этим изменения в расходах тепла. По принятой технологии разработаны наиболее экономичные и технически рациональные паровая и конденсационные схемы и приведены ур-ния для расчетов потребностей как в свежем, так и в соковых (экстра) парах.

Г. Таращанский

30421. **О документации литературы в области крахмала. Ульман** (Zur Dokumentation auf dem Stärkegebiet. Ulmann M.), Stärke, 1957, 9, № 6, 113—121 (нем.; рез. англ.)

Описана десятичная система классификации свыше 14 тысяч литературных источников по крахмалу и его дериватам, принятая в Науч.-исслед. ин-те питания в Потсдаме. Даны образцы карточек, разработанные для этой системы.

Н. Баканов

30422. **Улучшенный метод центрифугирования крахмала. Пил, Бинц** (Better separation — better starch. Piel H. C., Bintz R. A.), Food Engng, 1957, 29, № 1, 63—64 (англ.)

Для повышения качества крахмала фирма National Starch Products, Inc. В Индианополисе проводит 2-ступенчатую очистку, снижая содержание белка в крахмале до 0,25%. После обработки на центрифугах Мерко, удаляющих до 85—95% белков, крахмальное молоко очищают на 8-ступенчатой установке из гидроциклов системы Dorr Clone. В гидроциклоны, скомбинированные из 480 элементов (18 × 150 *мм* каждый) крахмальное молоко подается под давл. 4,3—5,6 *атм.* Производительность каждого элемента ∼3,8—7,5 *л* молока в 1 мин. 8 гидроциклонов соединены последовательно и обслуживаются насосом с мотором 30 *л. с.* Навстречу движению молока подают промывную воду, увлекающую остатки белка. Воду повторно используют в мельничном отделении. Сепараторы Мерко (2500 об/мин) делят крахмальное молоко на 2 части, из которых верхний белковый отход (10%) направляют в кормовое отделение, а нижний, крахмальный, для окончательной очистки — в батарею гидроциклонов. При таком устройстве целиком исключаются желоба и произ-во автоматизируется.

Н. Б.

30423. **Границы температур и относительной влажности воздуха для развития бактерий и плесневых грибов при хранении пшеничного крахмала. Шпихер** (Grenzwerte der Temperatur und der relativen Luftfeuchtigkeit für das Wachstum von Bakterien und Schimmelpilzen in lagernden Weizenstärken. Spicher G.), Stärke, 1957, 9, № 6, 103—108 (нем.; рез. англ.)

Пшеничный крахмал с влажностью 12% с предварительно определенными кол-вами плесневых грибов, мезофильных и термофильных бактерий и их спор хранили 50 дней при 20, 25 и 30° и при относительной влажности воздуха 65, 70, 80, 90 и 100%. Кол-во мезофильных бактерий начинает возрастать после повышения т-ры до 25° и при влажности воздуха > 90%. Кол-во термофильных бактерий при 20—30° и при влажности воздуха 65—100% заметно не изменилось. Плесневые грибы значительно развиваются уже при 20—30° и при нормальной относительной влажности воздуха 70—80%. Увлажнение крахмала особенно способствует развитию мезофильных и термофильных бактерий в широких пределах т-р (20—55°). Приведены графики роста бактерий и плесеней.

Н. Баканов

30424. **Определение влажности в крахмале, его дериватах и побочных продуктах по методу Фишера. Эбериус, Кемпф** (Die Wasserbestimmung in Stärken, Stärkederivaten und Stärkenebenprodukten nach der Karl-Fischer-Methode. Eberius E., Kempf W.), Stärke, 1957, 9, № 4, 77—81 (нем.; рез. англ.)

Описаны методика и результаты определений влажности картофельного, пшеничного, кукурузного и рисового крахмалов, пшеничной клейковины, кукурузного ростка, паток и паточных сиропов. В качестве контрольного метода применяли высушивание до постоянного веса. Расхождения составили (в %) для картофельного крахмала 0,5, для пшеничного 0,6, для маисового ∼0,5, для клейковины 0,5, для ростка ∼0,2. Расхождение определений влажности паток ± 0,08% и сиропов ± 0,05%. Определения достаточно быстрые, дают надежную повторность и среднюю разницу с высушиванием при 130° в течение 1 часа в 0,5%.

Н. Баканов

30425. Поглощение йода амилазой в зависимости от температуры. Холло, Сейтли (Die Jodsorption der Amylose in Abhängigkeit von der Temperatur. Holló J., Szejtli J.), Stärke, 1957, 9, № 6, 109—112 (нем.; рез. англ.)

Описана методика амперометрич. титрования для определения поглощения J_2 крахмалом в зависимости от конц-ии и т-ры р-ции. На основании результатов исследований выведена ф-ла зависимости конц-ии свободного J_2 от т-ры: $[J_2] = l^{-m_1/T+A}$, где m и A — константы, первая из которых зависит только от тепла р-ции, выраженная в размере 17,2 *кал/моль* J_2.
Н. Баканов

30426. Пектины. Безанже-Бокен (Les pectines. Bézanger-Beauquesne Lucienne), Prod. pharmac., 1957, 12, № 10, 639—641 (франц.)

30427. Исследования сахаров натурального и искусственного меда с помощью аналитических методов и хроматографии на бумаге. Тёйфель, Мюллер (Analytische und papierchromatographische Untersuchungen über die Saccharide von Honig und Kunsthonig. Täufel K., Müller K.), Ernährungsforschung, 1957, 2, № 1, 70—82 (нем.)

Описаны исследования натурального и искусств. меда, проведенные аналитич. методами, базирующими на методе Kruisheer (Unters. Lebensm., 1929, 58, 261) в модификации Täufel и Burmeister (Z. analyt. Chemie, 1949, 129, 352), а также методом хроматографии на бумаге с применением в качестве р-рителя смеси бутанол-ацетон-вода (4:5:1) и р-ров для проявления одного из следующих реактивов: а) анилиндифениламинфосфорная к-та; б) анилингидрофталат (0,936 *г* фталевой к-ты + 1,66 *г* анилина в 100 *мл* бутанола, насыщ. водой) и в) резорцинтрихлоруксусная к-та (10 *мл* 1%-ного спирт. р-ра резорцина + 90 *мл* 40%-ного водн. р-ра трихлоруксусной к-ты). На бумагу наносили 2 × 0,005 *мл* 50%-ного водн. р-ра меда; разделение методом нисходящей хроматографии проводилось 3 × 24 час. при ~ 20°. Исследовали образцы меда, хранившиеся при ~ 20°, при 37° и при 50°, а также образцы искусств. меда, такого же меда после сбраживания и образцы натурального меда с добавкой искусств. Хроматографич. методом обнаружены раффиноза, мелецитоза, мальтоза, сахароза, глюкоза, фруктоза и 2—3 неидентифицированные сахара. Аналитич. и хроматографич. методами выявлено характерное различие между натуральным и искусств. медом в отношении входящих в их состав сахаров; в искусств. меде имеются сахара, обладающие характерными величинами R_5 и, эти вновь образованные соединения, отличаются тем, что они не сбраживаются дрожжами. Это дает возможность использовать хроматографич. метод для обнаружения искусств. меда в натуральном: 10 *г* меда растворяют в 100 *мл* воды, добавляют 3 *г* дрожжей и сбраживают в течение 48 час. при 30°; фильтруют или центрофугируют и полученную жидкость упаривают в вакууме на $^1/_5$ объема. Концентрат обычным способом наносят на исходную точку хроматограммы (5 раз по 0,005 *мл*) и проводят разделение, применяя затем для проявления резорцинтрихлоруксусную к-ту. Сравнительные хроматограммы приготовляют из р-ров чистого натурального меда и искусств. меда (без патоки). По наличию или отсутствию пятен, характерных для искусств. меда, устанавливают качество натурального меда.
В. Грживо

30428 К. Основы сахарного производства. Том 2. Производство неочищенного сахара-сырца и побочных продуктов. Драховская-Шиманова (Základy cukrovarnictví. 2. díl. Výroba surového cukru a vedlejších produktů. Celost. vysokošk. učebnice pro studující potravinářsk. směru a techn. zaměstnance cukrovaru. Drachovská-Šimonová Miroslava. Praha, SNTL, 1957, 316 s., il., 32 Kčs) (чешск.)

30429 П. Модернизация способа получения моносахаридов. Хосино, Сато, Фудзивара, Като [Токио когё дайгаку]. Японск. пат. 6110, 31.08.55

Патентуется способ электролитич. получения моносахаридов. В качестве электролита применяют состав из моносахаридного лактона (напр., D-арабонолактон) или эфира монокарбоновой к-ты (напр., метиловый эфир), фосфатов щел. металлов (напр., натрия) и буры. Катодом служит ртуть, анодом — металлы, нерастворимые в серной к-те (белые металлы, свинец, золото, серебро). В электролит в качестве буфера добавляют борную к-ту, поддерживая слабую кислотность, и, добавляя по каплям водн. р-р кислого сульфата натрия, осуществляют электролитич. восстановление. Пример: Дно электролизера из толстого стекла (площадь дна 650 *см²*) покрывают слоем рафинированной ртути (650 *см³*). Проволоку из белого металла, впаянную в тонкую стеклянную трубку, опускают в ртуть (в качестве проводника тока). В качестве анода используют 10%-ную серную к-ту. В ванну помещают 350 *г* сульфата натрия, 200 *г* буры, 4,5 *л* дистил. воды. Электролизер, снабженный мешалкой и термометром, помещают в холодильник с т-рой 10—15° и сильно размешивают ртуть. В течение 30 мин. при плотности тока на катоде 10 *а/дм²* получают амальгаму натрия, затем добавляют 800 *г* D-рибоновокислого лактона (т. пл. 70—77°), 200 *г* борной к-ты и осуществляют электролитич. восстановление при плотности тока на катоде 5—8 *а/дм²*. По мере развития восстановительного процесса вводят 250 *г* насыщ. водн. р-ра кислого сульфита натрия. Ход процесса восстановления проверяют р-ром Фелинга, подачу тока прекращают по достижении максимума содержания сахара и помощью делительной воронки отделяют катодную жидкость от ртути. Отделенную жидкость 30 мин. содержат в щел. состоянии, нейтрализуют слабой серной к-той и концентрируют в вакууме. Концентрат экстрагируют безводн. метанолом, концентрируют в вакууме и получают сироп D-рибозы. D-рибозу перекристаллизовывают из 5-кратного кол-ва безводн. спирта и получают 600—620 *г* белых кристаллов (т. пл. 84—86°).
А. Фрадкин

30430 П. Перегруппировка сахаров с помощью анионообменных смол. Ланглуа, Ларсон (Interoconversion of sugars using anion exchange resins. Langlois David P., Larson Roy F.) [A. E. Staley Manufacturing Co.]. Пат. США 2746889, 22.05.56

Способ перегруппировки сахаров, в частности, получение фруктозы из глюкозы, и в особенности для перевода части глюкозы, содержащейся в кукурузной (декстрозной) патоке, в фруктозу, состоит в пропускании р-ра глюкозы или патоки через колонну, заполненную высокоосновным анионитом (напр., Dowex 1, Dowex 2, Amberlite IRA, 400), над слоем которого находится инертный газ, напр. N_2. Прошедший через слой анионита р-р может быть возвращен для повторного пропуска через колонку; рециркуляция р-ра проводится 17,5—40 час. в зависимости от т-ры, причем меньшему времени рециркуляции соответствует т-ра р-ра 52°, а большему 30°. Переход глюкозы в фруктозу сопровождается потерей 8—12,5% глюкозы, что значительно меньше, чем при применении способа Lobry de Bruyn и Van Ekenstein, предусматривающего создание щел. среды для такой перегруппировки. Кроме того, при применении анионита

р-р получается бесцветным, без побочных продуктов и неприятного запаха. Приведена схема аппарата.

Г. Бенин

30431 П. **Способ очистки сахарных соков при производстве свекловичного сахара. Шарейко, Зеро** (Sposób oczyszczania soków cukrowych przy otrzymywaniu cukru z buraków. Szarejko Roman, Zero Władysław) [Cukrownia Wschowa]. Польск. пат. 36802, 20.01.56

Предварительную дефекацию сока проводят, добавляя наряду с известью, $CaCO_3$ (лучше всего в виде сатурационной грязи), после нагрева сока получают легко отделяемый осадок, 1-я сатурация становится излишней, улучшается очистка сока, экономия извести 1—1,2%.

Я. Штейнберг

30432 П. **Метод очистки сахарсодержащих растворов, в особенности сырых соков при переработке сахарной свеклы. Вейсс** (Verfahren zur Reinigung von zuckerhaltigen Lösungen, insbesondere Rohsäften der Zuckerrübenverarbeitung. Weiss Armin) [Firma Erbslöh & Co. Geisenheimer Kaolinwerke]. Пат. ГДР 13325, 20.06.57

Патентуется очистка бентонитом (Б) с последующей фильтрацией, без добавки известных вспомогательных материалов (активированный уголь, известь, H_3PO_4 и др.). При пробном взбалтывании с 10%-кратным кол-вом дистил. воды Б должен давать суспензию с pH > 8. Рекомендуется Б вводить в сок последовательно небольшими порциями при интенсивном размешивании; т-ра сока не должна значительно превышать т-ру при получении. После ввода всего кол-ва Б pH среды должен быть установлен в пределах 6,8—7,2. Перед фильтрацией суспензию нагревают при интенсивном размешивании. При фильтрации не следует набирать толстого слоя осадка (применяют вращающиеся фильтры). К промывной воде целесообразно добавлять ~ 0,1% спирта с ⩽2 атомами С в молекуле. Описаны методики исследования пригодности Б. Пример 1. В 1000 *л* сырого сока сахарной свеклы (Бр 14,7°, поляризация 12,7, доброкачественность 86,5 ед.) вводят 25 *кг* щел. Б (при взбалтывании с 10-кратным кол-вом дистил. воды, pH среды должен быть > 8), взмученного в 120 *л* воды, при размешивании нагревают смесь до 79° и по прошествии 30 мин. фильтруют. Полученный сок имеет: Бр 11°, поляризацию 10,4, доброкачественность 94,5 ед., pH 7,1. Сок свободен от соединений Ca и Mg, вызывающих образование накипи на поверхностях выпарных аппаратов, и имеет мало N-содержащих несахаров, вызывающих образование мелассы. Степень очистки может быть еще повышена, если в этот же сырой сок вводить Б частями при интенсивном размешивании. Этот же сок, очищ. методом дефекации и сатурации, имеет доброкачественность 92,7. Пример. Шлам, промытый горячей водой, имеет сахара 2,2%, сухих в-в 38,5%; промытый же горячей водой с добавкой 0,04% *н*-бутанола имеет сахар 1,1%, сухих в-в 57,3%. Использованный Б может быть регенерирован (нагреванием до 250—400°) и возвращен в произ-во совместно с свежим Б.

Н. Гарденин

30433 П. **Метод обработки сахарных соков, в основном для улучшения их способности фильтроваться. Зензес, Мидер** (Verfahren zur Behandlung von Zuckersäften, insbesondere zur Verbesserung der Filtrierfähigkeit. Zenzes Alexander M., Meder Georg) [Magnetrit A.-G.]. Пат. ФРГ 958460, 21.02.57

В сок (С), обработанный известью, добавляется $MgSO_4$ в кол-ве, эквивалентном содержанию соединений Ca; в результате из С выводится бо́льшее кол-во Ca^{2+}, нежели при других известных методах очистки; выпадающие кристаллы гипса в виде игл, как присадка к грязи, повышают фильтрующуюся способность С; выпадающий в осадок $Mg(OH)_2$ повышает эффект очистки С от коллоидальной части, р-ция обмена снижает pH среды, что сокращает расход к-т при последующей нейтр-ции фильтрованного С. Метод применим при всех схемах произ-ва сахара, связанных с очисткой С известью, и может быть использован для обесцвечивания сиропов при рафинировании сахара-сырца.

Н. Гарденин

30434 П. **Метод и аппаратура для очистки сахарных растворов ионитами. Даниэлс, Маудру, Рорабо** (Sugar purification ion exchange method and apparatus. Daniels Robert Martin, Maudru Joseph E., Rorabaugh Guy O.) [Holly Sugar Corp.]. Пат. США 2744840, 8.05.56

Непрерывный процесс очистки сахарных (или подобных) р-ров состоит в пропускании р-ра через слой смеси катионита и анионита в цилиндрич. колонне с конич. дном. Р-р подается снизу, а смесь ионитов поступает в верхнюю часть колонны. Очищ. р-р выходит через штуцер, в верхней части колонны, а отработанная смесь ионитов из конич. части колонны направляется (вместе с частью р-ра) на сетчатый транспортер для обессахаривания путем орошения на транспортере сперва сладкой, а затем чистой водой. Часть промывной воды добавляется к исходному р-ру, поступающему на очистку в колонну, а остальное кол-во промывной воды используется для окончательной промывки анионита после регенерации. Обессахаренная смесь ионитов попадает на сепарационный стол-трясучку и гидравлич. путем разделяется на катионит и анионит. Катионит для регенерации поступает на первый ситчатый наклонный конвейер, расположенный в сборнике, через который пропускается р-р отработанной к-ты, и затем на второй наклонный конвейер во втором сборнике, через который прокачивается свежий р-р к-ты. Отрегенерированный катионит передается ситчатым транспортером, на котором одновременно производится промывка катионита, на конвейер, связанный с колонной. На этот же конвейер поступает анионит после регенерации и промывки его и, таким образом, в колонну непрерывно поступает смесь отрегенерированных ионитов. Регенерация анионита производится р-ром щелочи таким же путем, но только в одну ступень. Приведена аппаратурная схема всего процесса.

Г. Бенин

30435 П. **Метод извлечения сахара из практически безводных смесей сахара и несахаров, преимущественно из мелассы. Шлипхаке** (Verfahren zur Gewinnung von Zücker aus praktisch wasserfreien Gemischen von Zucker-Nichtzuckerstoffen, vorzugsweise zum Entzuckern von Melasse. Schliephake Dietrich) [Braunschweigische Maschinenbauanstalt A.-G.]. Пат. ФРГ 960979, 28.03.57

В известном процессе обессахаривания с применением конц. уксусной к-ты, с последующим отделением дистилляцией несахаров от в-в, примененных для операций осаждения и промывки, включают дополнительную операцию извлечения из кубового остатка (КО) неотогнанного высококипящего в-ва и возврат его в произ-во. Для этого КО нагревают под давлением и выпускают через сопло. Испарившееся при редукции в-во улавливается в конденсаторе и возвращается в произ-во. Процесс первоначальной дистилляции ведется до получения вязкости КО, допускающей выпуск его через сопло. КО нагревают до такого состояния, при котором кол-во аккумулированного тепла будет достаточно для испарения улавливаемой составной части при редукции. Оставшийся в неиспарившейся части, получаемой в виде тонко-

дисперсного порошка, сахар может быть использован сбраживанием. Н. Гарденин

30436 П. Греющая камера, в особенности для выпарных аппаратов сахарной промышленности. Гатнер (Heizkammer, insbesondere für Verdampfapparate der Zuckerindustrie. Gattner Alois) [Wilke-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 962600, 25.04.57

Вокруг центральной циркуляционной трубы обычного вертикального аппарата Роберта устраивается концентрически вторая перфорированная труба бо́льшего диаметра. Греющий пар, конденсируясь, увлекает инертные газы от периферии камеры к ее центру и вытесняет их в кольцевое пространство между циркуляционной и перфорированной трубами, откуда инертные газы отводятся по штуцерам, равномерно расположенным по всей высоте перфорированной трубы. Дан чертеж устройства. Н. Гарденин

30437 П. Процесс получения производных молочной кислоты из углеводов. Морган (Process for the manufacture of lactic acid derivatives from carbohydrate materials. Morgan J. D.) [Thomson A. F. and Wiggins L. F.]. Англ. пат. 726659, 23.03.55

Для получения сложных эфиров молочной к-ты из мелассы, сока сахарного тростника, тростникового сахара или других углеводов, содержащих сахарозу, глюкозу или фруктозу или их смеси, водн. р-р углевода нагревается со щелочью (CaO, NaOH) до т-ры 88—149°, при которой образуется соль молочной к-ты. Продукт р-ции подкисляют, фильтруют и, если нужно, обесцвечивают и подвергают обработке несмешивающимся с водой спиртом (*н*-бутиловым, изобутиловым и амиловым) так, чтобы спирт непрерывно испарялся из перегонного куба, конденсировался, проходил через р-р молочной к-ты и возвращался, перенося экстрагированную молочную к-ту в перегонный аппарат. Таким образом, одновременно происходит экстрагирование молочной к-ты из р-ра и превращение ее в эфир, который может быть выделен обычными способами в сравнительно чистом виде. Эфир образуется в перегонном аппарате, избыток спирта удаляется. Экстрагирование и этерификация могут происходить при атмосферном давлении или в других условиях. Пример: водн. р-р углевода нагревают под давлением с CaO, смесь охлаждают, подкисляют H_2SO_4, осажденный $CaSO_4$ удаляют и подкисленный р-р молочной к-ты экстрагируют и этерифицируют в соответствии с патентом. Комбинациями могут быть, напр., меласса и *н*-бутиловый спирт, сырой сахар и *н*-бутиловый спирт и др. С. Светов

30438 П. Аппарат и способ непрерывной кристаллизации сахара и ему подобных веществ. Копке (Apparatus and process for continous crystallization of sugar and the like. Kopke Ernst W.) [Ultra-Sucro Co.]. Пат. США 2743198, 24.04.56

Аппарат для кристаллизации сахара в утфельной массе состоит из корытообразного сосуда с устройством для перемешивания в виде горизонтального вала с лапами и стационарно установленными теплообменными элементами из трубок для водяного охлаждения и подогрева массы. Вдоль одной из боковых стенок кристаллизатора (К) установлена труба, через которую часть утфеля из одного конца К можно возвратить в другой конец; в этой трубе расположен шнек, для рециркуляции части утфеля в пределах одного К. При перемешивании утфеля происходит энергичное перемешивание, что улучшает кристаллизацию. Для приема свежего утфеля вдоль К установлен желоб, соединенный с рециркуляционной трубой, через которую и производится питание К утфелем, если данный К является первой мешалкой-кристаллизатором. В свою очередь в желоб утфель поступает из мешалки, куда спускают утфель из вакуум-аппарата. При наличии двух или больше К, утфель непрерывно переходит из 1-го во 2-й кристаллизатор и т. д., для чего имеется в конце каждого К в верхней его части переходной желоб, утфель из которого попадает в рециркуляционную трубу следующего К. Готовый утфель отводится по желобу в верхней части последнего К. Г. Бени

30439 П. Получение полимерного крахмального эфира, обладающего высокой вязкостью. Ясумура, Итидзи, Китабаяси. Японск. пат. 8738, 29.11.55

На амилозу с нормальной цепью и амилпектин с боковой цепью, содержащихся в крахмале, действуют диметилолмочевиной, делают их структуру высокомолекулярной, вводят эфирное основание, повышают гидрофильность и с помощью воды образуют гидрофильный коллоид, обладающий высокой вязкостью. Полученное в-во используют в печатании и обработке тканей, заменяет в пищевой пром-сти агар и альгинат натрия, добавляют к пилюлям и таблеткам. Пример: На 100 ч. крахмала добавляют 150 ч. 95%-ного метанола и 0,5 ч. диметилолмочевины, при pH 4,5 проводят р-цию (4 часа, 60°), добавляют 49 ч. монохлорацетата натрия, с помощью введения по каплям каустич. щелочи поддерживают pH 11,6 при 60°. Р-цию проводят до прекращения изменений pH, затем нейтрализуют ледяной уксусной или серной к-той, фильтруют, промывают в 400 ч. 70%-ного метанола, помещают в безводн. метанол (100 ч.), фильтруют, сушат и получают 106 ч. продукта. Вязкость 1%-ного р-ра > 15000 *спуаз*. А. Фрадкин

30440 П. Способ получения лактонов альдоновых кислот. Сато, Фудзивара [Токё Когё Дайгакутё]. Японск. пат. 7719, 24.10.55

Водные р-ры щел. или щел.-зем. солей альдоновых к-т подвергают изомеризации при нагревании при обычном или повышенном давлении в присутствии аминосоединений, прибавляемых до pH 7—10, соли полученных продуктов разлагают прибавлением к-ты и подвергают лактонизации с образованием лактонов изомерных альдоновых к-т. К смеси 500 *г* Са-соли D-арабоновой к-ты (I) и 1 *л* дистил. воды прибавляют пиколин (смесь α-, β- и γ-изомеров) (II) до pH 8—10 и нагревают 2—2,5 часа при 130—140° под давлением. По окончании изомеризации р-р (pH 7—8) охлаждают и отфильтровывают I, к фильтрату прибавляют поташ, отфильтровывают $CaCO_3$ и фильтрат упаривают в вакууме до сиропообразной консистенции, растворяют в 50%-ном CH_3OH, охлаждают и отделяют 105—108 *г* К-соли D-рибоновой к-ты (III), т. пл. 192—193° (разл.). 100 *г* III растворяют в 800 *мл* дистил. воды, прибавляют разб. H_2SO_4, упаривают в вакууме, отфильтровывают K_2SO_4, фильтрат концентрируют, прибавляют CH_3OH и после стояния 16 час. на холоду отфильтровывают K_2SO_4, вновь упаривают в вакууме до сиропообразной консистенции и охлаждением выделяют 58—60 *г* D-рибонолактона (IV), т. пл. 78—80°. Аналогично из 1000 *г* I и 2 *л* дистил. воды с прибавлением анилина или хинолина до pH 7—9 получают 200—210 *г* III, а из 200 *г* III, 800 *мл* воды и разб. H_2SO_4 — 120—122 *г* IV, из 500 *г* I и 1 *л* дистил. воды с прибавлением NH_2CH_3, $NH(CH_3)_2$ или $N(CH_3)_3$ до pH 7—10 получают 110 *г* III, а из 100 *г* III, 800 *мл* воды и разб. H_2SO_4 — 60—62 *г* IV; из 400 *г* Са-соли D-глюконовой к-ты и 1 *л* дистил. воды с прибавлением II до pH 8—10 получают 82—85 *г* К-соли D-манноновой к-ты (V), т. пл. 140—142°, а из 50 *г* V, 400 *мл* дистил. воды и разб. H_2SO_4 — 32—35 *г* D-маннолактона, т. пл. 150—151°. К смеси 400 *г* I и 1 *л* дистил. воды прибавляют II до pH 9—10 и нагревают 2—2,5 часа при 130—140° до окончания изомеризации, прибавляют при нагревании

150 г $CaCl_2$, упаривают в вакууме до 50% объема, отфильтровывают I и KCl, к фильтрату прибавляют поташ, отфильтровывают $CaCO_3$ и аналогично указанному выше выделяют 70—75 г **III**, а из 75 г III, 500 мл дистил. воды и разб. H_2SO_4 получают 47—48 г III. К смеси 500 г I и 1 л дистил. воды прибавляют анилин или хинолин до pH 8—10, нагревают 48 час. при 130—140° под давлением и по окончании изомеризации (pH 7—8) аналогичной обработкой выделяют 90—92 г III, а из 80 г **III**, 650 *мл* воды и разб. H_2SO_4 получают 48—50 г **IV**. С. Петрова

30441 П. Способ **экстрагирования альгиновой кислоты.** **Нисимада.** Японск. пат. 278, 20.01.56

Патентуется промышленный способ получения бесцветной альгиновой к-ты из водорослей. Водоросли промывают водой, добавляют р-р формалина (0,2—3,0% к весу сырья), выдерживают ~50 мин. при обычной или повышенной т-ре (предупреждая, однако, разложение альгиновой к-ты), экстрагируют с добавлением щелочей. Пример: 10 *кг* высушенных на ветру бурых водорослей промывают, добавляют 0,15 *кг* 40%-ного р-ра формалина, выдерживают 50 мин. при 50°, удаляют р-р, 50 мин. экстрагируют при 70° р-ром 0,9 *кг* карбоната натрия в 200 *л* воды. Полученный р-р альгината натрия имеет окрашенность <4° и при pH 8,5 имеет вязкость 2000 *спуаз.* А. Фрадкин

30442 П. **Гидрогенизация моносахаридов.** **Кейсхейген** (Hydrogenation of monosaccharides. Kasehagen Leo) [Atlas Powder Co.]. Пат. США 2749371, 5.06.56

Процесс получения не желированного, не кристаллизующегося полисахарида высокой вязкости состоит в обработке водн. р-ров (от 40 до 70%) моносахарида с 5—6 углеродными атомами (глюкоза, инвертированный сахар) гидроокисью щел. или щел.-зем. металла (0,15—0,40 моля в 1 *л*). Смесь нагревают до 40—80° и выдерживают при этой т-ре 6—16 час. После этого при помощи H_2SO_4 pH смеси доводится до 6—8 и она гидрогенизируется на Ni-катализаторе при 120—170° и при давл. >33 *атм.* Пример. 250 *г* глюкозы в водн. 48%-ном р-ре нагревают до 65° и прибавляют к ней гидроокись бария конц-ии 0,2 моля в 1 *л*. Смесь перемешивают и выдерживают при этой т-ре 6 час. После охлаждения нейтрализуют H_2SO_4 до pH 6, 8. Осадок $BaSO_4$ отфильтровывают. В фильтрат дают Ni-катализатор в кол-ве 5 *г*, переносят смесь в автоклав, в который дают H_2 при 100 *атм* и нагревают до 150° в течение часа, а затем выдерживают при этой т-ре 2,5 часа. Давление, поднявшееся до 120 *атм*, во время гидрогенизации падает до 107 *атм*. Автоклав охлаждают, опорожняют и катализатор отфильтровывают. Фильтрат сгущают под вакуумом на водяной бане и из него выкристаллизовывают при 20° в водяной смеси метанола (90 ч. метанола и 10 ч. H_2O) манитол, который спустя ночь отделяется от маточного р-ра. Фильтрат под вакуумом сгущают и отгоняют из него метанол. Оставшийся вязкий сироп содержит 16% воды, не желируется и не кристаллизуется. Можно брать: инвертный сахар вместо глюкозы. $Ca(OH)_2$ вместо $Ba(OH)_2$ и смесь других алкоголей вместо метанола. Н. Баканов

30443 П. **Получение щавелевой кислоты из крахмалистых углеводов.** **Ямамото, Нобукуни** [Асахи касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 421, 24.01.56

В смесь H_2SO_4 (40%) и HNO_3 (5—10%) помещают крахмалистые углеводы и осахаривают их, добавляют в качестве катализатора пятиокись ванадия, вводят 50%-ную HNO_3 или смесь из 5% H_2SO_4 и 45% HNO_3, одновременно пропускают O_2 или воздух и осуществляют кислотное разложение. В процессе на 100 ч. крахмала (обезвоженного) используют 150 ч. H_2SO_4 и 240 ч. HNO_3. Пример. В 15,9 *кг* смеси H_2SO_4 (67,5%), HNO_3 (4%), воды (28,5%) помещают и размешивают 14,3 *кг* взвеси крахмала (55%) в воде (45%), осахаривают 1 час при 40° и получают 30,2 *кг* осахаренной жидкости. Затем вводят 5 *г* пятиокиси ванадия, добавляют 39,7 *кг* смеси 57,7% HNO_3, 6% H_2SO_4 и 36,3% воды, размешивают и одновременно пропускают 7 *кг* O_2. При 60° разложение заканчивается через 4 часа, жидкость охлаждают до нормальной т-ры и отделяют кристаллы щавелевой к-ты (10 *кг*) от 52 *кг* жидкости. А. Фрадкин

См. также: Влияние сахарозы на свойства крахмалов 11692Бх. Применение крахмальных продуктов 31072. СВ картофелекрахмальных заводов 29291

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова*

30444. **Успехи хроматографического метода анализа. 2. Хроматография ферментов и белков. Акияма.** Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew. Japan, 1956, 51, № 6, 61—70 (японск.)

Обзор методов хроматографии на бумаге, адсорбционной, ионообменной и путем электрофореза в полуфабрикатах бродильного произ-ва. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 6163. Ким Су-ен

30445. **Влияние картофельной палочки (*Bacillus mesentericus vulgatus*) на прессованные пекарские дрожжи (*Saccharomyces cerevisiae*) раса Томская «7». Мищук Е. М.,** Сб. научн. работ. Ленингр. ин-т сов. торговли, 1957, вып. 11, 75—90

Bac. mesentiricus vulgatus на твердых средах паразитирует на *Sacch. cerevisiae* раса Томская «7» и активно разрушает прессованные пекарские дрожжи при 18—20°. При этом подавляется размножение дрожжей, происходят некробиотические изменения структуры протопласта, повреждаются клетки, снижается подъемная сила и стойкость при хранении, повышается кислотность. Необходима фильтрация и стерилизация воздуха производственных помещений и выполнение инструкций по предварительной обработке сырья и аппаратуры. Г. Новоселова

30446. **Происхождение сивушного масла, образующегося при спиртовом брожении. Женевуа, Лафон** (Origine des huiles de fusel dans la fermentation alcooligue. Genevois L., Lafon M.), Chimie et industrie, 1957, 78, № 4, 323—326 (франц.)

Сбраживали сахарозу винными дрожжами в искусств. среде, содержащей минер. соли, витамины, стимуляторы роста и следы ацетата, меченного по С группы CH_3. Из продуктов брожения меченый С содержали: уксусная, янтарная и лимонная к-ты, изопропиловый и амиловый спирты. Установлено, что значительная часть компонентов сивушного масла образуется из сахара через уксусную к-ту. Приведена схема образования изопропилового и амилового спиртов и их производных в процессе спиртового брожения. Выведено ур-ние побочных продуктов брожения: $g \geqslant 2a + 5s + h + b + 2m + 9c + 3x + 3y$, где *g* — глицерин, *a* — уксусная к-та, *s* — янтарная к-та, *h* — ацетальдегид, *b* — бутиленгликоль, *m* — ацетилметилкарбинол, *c* — лимонная к-та, *x* — изопропиловый спирт и *y* — метил-3-бутанол. Г. Ошмян

30447. **Влияние температуры и продолжительности брожения на сбраживание картофельных заторов. Фрей** (Der Einfluß der Gärtemperatur und der Gärdauer auf die Vergärung von Kartoffelmaischen. Frey Alfred), Alkohol-Ind., 1957, 70, № 19, 451—455 (нем.)

При опытном сбраживании картофельных заторов конц-ии 20—21,3° Баллинга, при 28°, 30°, 32° и 34° получены соответственно следующие выходы спирта: 66,2, 66,3, 64,3, 66,6 *л*/100 *кг* крахмала, причем кол-во несброженных сахаров в зрелой бражке мало изменилось за промежуток от 48 до 72 час. брожения (Б) и в основном за счет декстринов в опытах с Б при 28°. В других опытах выявлено, что, если судить по кол-ву выделенного CO_2 за четвертые сутки Б, выход спирта снижается на 2—3% при сокращении продолжительности Б с 72 до 48 час. При работе с чистыми и сильными культурами дрожжей и соблюдении чистоты Б можно без заметного ущерба для выхода спирта сократить продолжительность Б с 72 до 48 час. путем повышения т-ры Б до 30—32°, обеспечивая при этом соответствующее повышение производительности аппаратуры. Дальнейшее повышение т-ры Б не рекомендуется во избежание развития инфекции.

Г. Ошмян

30448. **Опыты по улучшению запаха и вкуса искусственного сакэ. II. Исследования условий производства искусственного сакэ из обезжиренной соевой муки. III. О промышленном производстве искусственного сакэ из обезжиренной соевой муки. Сюдзуй, Тадзима, Хиротани.** Кагаку кэнкюдзё хококу, Repts Scient. Res. Inst., 1955, 31, № 2, 144—157; 158—164 (японск.)

Исследованы 3 способа брожения с использованием белка соевых бобов в целях усиления аромата искусств. сакэ. Соевые бобы предварительно обрабатывались р-рителем, а белки расщеплялись рисовым койи (*Asp. orysae*). Часть I см. РЖХим, 1956, 21145.

Г. Ошмян

30449. **Красители для спиртных напитков. Вальтер** (Farbstoffe zur Färbung von Spirituosen und Schauflaschen. Walter Erich), **Alkohol-Ind., 1957, 70, № 19, 456—459 (нем.)**

Органолептическая оценка разных напитков дала во всех случаях высшие показатели для окрашенных изделий по сравнению с неокрашенными изделиями того же состава и качества. Целесообразно окрашивание спиртных напитков. Приведены перечень натуральных пищевых красителей, а также синтетич. и практич. указания по их применению в ликерно-водочной пром-сти.

Г. Ошмян

30450. **Влияние вида дрожжей на сбраживание вишневых и сливовых сусел и качество получаемых водок. Шварц, Мальш** (Der Einfluß der Hefeart auf Kirschen- und Zwetschgenmaischen und daraus gewonnene Branntweine. Schwarz G., Malsh L.), Kleinbrennerei, 1957, 9, № 10, 55—58 (нем.)

Водки наилучших вкусовых качеств получены при самопроизвольном сбраживании вишневых и сливовых сусел, однако выход спирта при этом оказался более низким, чем при применении чистых культур дрожжей. С пивными спирт. и пекарскими прессованными дрожжами получены водки неудовлетворительного качества. Применение винных дрожжей, в частности *Champagne Hautvilliers,* обеспечило получение водок удовлетворительного качества. Г. Ошмян

30451. **Исследования ароматических компонентов плодовой водки. Мураки** (Muraki Hiroyuki), Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1957, 35, №, 7 270—273, 24 (японск.; рез. англ.)

Методом многократной фракционированной перегонки ~130 *л* яблочной водки разделили на 4 фракции: 1) в-ва с т-рой кипения, более низкой, чем т-ра кипения этаноловой фракции, 2) этанол, 3) сивушные масла и 4) вода (хвостовая). Первая фракция содержала значительные кол-ва альдегидов, а также метанол, этанол, муравьиную и уксусную к-ты и их эфиры. Для сивушного масла, освобожденного ионитами от свободных к-т, определены уд. вес, рефракция и поглощение в УФ-части спектра. Водная фракция содержала муравьиную, уксусную и масляную к-ты и, возможно, 2,3-бутиленгликоль. Г. Ошмян

30452. **Акролеин и его удаление из плодовых водок методами перегонки и ректификации. Кильп** (Acrolein und seine Beseitigung aus Obstbranntweinen durch Destillation und Rektifikation. Kilp W.), Alkohol-Ind., 1957, **70, № 19, 459—461 (нем.)**

Обсуждаются современные данные о происхождении акролеина (I) в плодовых водках и способах его удаления методами брожения в стерильных условиях с применением чистых культур дрожжей и SO_2, добавления в бражку перед перегонкой $Ca(OH)_2$ до щел. р-ции среды и применения соответствующего режима перегонки и ректификации. Получение свободного от I спирта легче обеспечить непосредственной перегонкой бражек, чем загрязненного I спирта. Отмечено, что при перегонке I концентрируется не только в головных погонах, но также в сивушном масле, что свидетельствует о наличии I в связанной и свободной формах. При небольшом содержании I в бражке его легко удалить соответствующим отбором головных погонов альдегидной колонки. При относительно большом содержании I в бражке требуется установка дополнительной колонки после ректификационной, где спирт окончательно очищается от I. Очищ. спирт отбирается с основания дополнительной колонки. Г. Ошмян

30453. **Примечание к статье: Вальтер «Способы переработки ароматных спиртов, эссенций и полуфабрикатов в производстве спиртных напитков. Панке-Бейерлинг** (Stellungnahme zum Artikel Walter Erich. Destillate, Essenzen, Grundstoffe und ihre Verarbeitung in der Spirituosen — Industrie». Panke-Beyerling M.), **Alkohol-Ind., 1957, 70, № 8, 200 (нем.)**

Указывается на необходимость уточнения понятия «эссенция» в применении к произ-ву спиртных напитков. См. РЖХим, 1957, 75868. Г. О.

30454. **Развитие пивоваренной промышленности в Бельгии. Шабо** (Evolution de l'industrie de la brasserie en Belgique. Chabot Edmond), Brass. et malter. Belg., 1957, Num. spéc., 9—54 (франц.)

30455. **Охлаждение и увлажнение рощи солода при пневматическом соложении. Энгерт** (Kühlung und Befeuchtung von pneumatischen Keimanlagen. Engerth Horst), Brauwelt, 1957, **B97, № 83—84, 1711—1718 (нем.)**

Изучен тепловой баланс рощи солода при ящичном соложении (в течение 8 дней при 12—18,6° с продуванием воздуха в кол-ве 40 *м*³/*час* на 100 *кг* замоченного ячменя). Общее кол-во тепла, выделившегося за 8 дней, составило 20 210 *ккал* на 100 *кг* сухого в-ва солода. На основе этих результатов подсчитано кол-во и т-ра воды, потребляемой в камере кондиционирования воздуха. П. Буковский

30456. **Автоматическое регулирование сушки солода на сушилках высокой производительности. Кайзер** (Der «Darromat». Eine automatische Regeleinrichtung zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit bei Hochleistungsdarren. Kaiser Alfons), Brauwelt, 1957, **B97, № 89, 1831—1836 (нем.)**

Описан опыт эксплуатации высокопроизводительной одноярусной солодосушилки, оборудованной автоматич. приборами системы Darromat для контроля сушки. Установка по автоматич. регулированию и поддержанию заданных параметров сушки выполнена на одном щите. Сюда входит также прибор-самописец, регистрирующий точность работы установки. В единой системе сблокированы приборы, которые в зависимости от заданных параметров сушки солода сами

устанавливают оптимальные режимы работы отдельных агрегатов сушки: подачу горячей воды в калориферы, перепад т-ры и влажности входящего в слои солода и выходящего из него воздуха, число оборотов вентилятора и т. д. Эксплуатация сушилки сводится к включению приборов на панели установки (числом 7 шт.) на желаемые режимы работы сушилки по подвяливанию, сушке и отсушке солода. С точностью до 2,5% по влажности солода и температурным перепадом против заданного ±1° обеспечивается автоматический переход от подвяливания к сушке и далее к отсушке солода. Вся работа приборов по авторегулированию, а также питанию мотора вентилятора обеспечивается постоянным током, преобразуемым в Hg-выпрямителе от обычной сети переменного тока на 220/380 *в*. Приведены схемы размещения, электропитания и установки приборов на заданный режим работы, а также примерная диаграмма по фиксации работы сушилки прибором-самописцем. На высокопроизводительной одноярусной сушилке, снабженной автоматич. установкой программного ведения процесса сушки проведено 3 опытные сушки солода. Высота слоя зеленого солода соответственно была равной 63, 80, 83 *см*. В качестве теплоносителя использовали воду от котельной установки с одним котлом полезной емк. 12 $м^3$ и рабочим давлением до 10 *ати*. Подвяливание солода производили в течение 4,5 часа при подаче воздуха, нагретого до 55°. В течение следующих 4,5 часа подавали воздух, нагретый до 60°, после чего начинался плавный подъем температуры подаваемого воздуха до 90° со скоростью 6 град/час. Отсушка проходила при ~ 90° в течение 4 час. В зависимости от скорости влагоотдачи солода автоматически регулировался режим работы вентиляторов, подача свежего воздуха и т. д. П. Буковский

30457. **Опыты раздельной обработки солодовых оболочек в пивоварении. Бозевиц** (Versuche über getrennte Verarbeitung der Malzspelzen im Brauprozeß. Boswitz G.), Nahrung, 1957, 1, № 2, 200—211 (нем.; рез. англ., франц., русск.)

Для изучения влияния солодовых оболочек (О) в засыпке затора на качество пива проведено 6 серий опытных варок с различным содержанием О в одинаковых условиях с одним и тем же солодом (размолотым при постоянной установке мельницы), хмелем и водой. Вода для затирания имела карбонатную жесткость 10,8° и общую — 15°. Проводилось сравнение затирания по способам Мерца и Кубесса. Контролем служили нормальные варки из чистого ячменного солода. Все варки сбраживали и выдерживали в лагерном подвале в одинаковых условиях. Готовое сусло и пиво подвергали подробному хим. анализу. Пиво из солода с большим содержанием О оказалось грубым и терпким, из солода без О — чистым и мягким. В некоторых случаях последнее обладало избыточной мягкостью и недостаточной полнотой вкуса. Большое содержание солей Ca и Mg в воде, идущей на затирание, способствовало выщелачиванию О и отрицательно влияло на вкус пива. Уменьшение щелочности воды уменьшало выщелачивание и улучшало вкус пива. Затирание по способам Мерца и Кубесса при большом кол-ве О в засыпке не уменьшало грубости вкуса и придавало пиву неприятный запах. Р. Залманзон

30458. **Коагулируемые азотистые вещества сусла и пива. Кольбах** (Les matières azotées coagulables au brassage et dans la bière. Kolbach Paul), Brass. et malter. Belg., 1957, 7, № 8, 367—379 (франц.; рез. нем.)

Пеностойкость (П) и белковая стойкость (БС) пива в значительной степени обусловлены процессами варки охмеленного сусла. П зависит от белковых и горьких в-в (альбумоз и продуктов превращения α-кислот). Помутнение пива связано с присутствием высокомолекулярных белков, образующих труднорастворимые соединения с дубильными в-вами ячменя и хмеля. Наряду с этим П и БС пива связаны также с присутствием коагулированных белков (КБ). Опытами Эссера показано, что небольшое кол-во коагулируемого белка в сусле заметно влияет на ПС. При кипячении сусла без хмеля БС пива возрастает вследствие уменьшения кол-ва КБ; при кипячении охмеленного сусла вновь образуются соединения, вызывающие появление мути при охлаждении пива. 50 опытных варок пива подтвердили влияние КБ на П пива. По-видимому, возможно найти технич. средства повышения содержания КБ, не вызывая образования мути на холоду. А. Емельянов

30459. **О производстве белковостойкого пива. Шильд** (Ein neuer Weg zur Herstellung eiweißstabiler Biere? Schild Ernst). Brauwissenschaft, 1957, 10, № 11, 270—276, Diskuss., 276—277 (нем.; рез. англ., франц.)

Для получения белковостойкого пива (сохраняющего блеск ⩾ 6 месяцев после пастеризации или обеспложивания фильтрацией) сусло продували воздухом во время варки по 5 мин. после первой и второй задачи хмеля. Получено вполне стойкое пиво, хорошего вкуса, с лучшим пенообразованием и цветом, чем контрольное. Приводится краткое содержание дискуссии по этому вопросу. А. Емельянов

30460. **О производстве белковостойкого пива. Хиршман** (Ein neuer Weg zur Herstellung eiweißstabiler Biere. Hirschmann K.), Mitt. Versuchsstat. Gärungsgew., 1957, 11, № 9-10, 97—98 (нем.)

Появление белковой мути, вызываемой соединениями белков с дубильными в-вами, образующимися при варке сусла, устраняют осаждением дубильными в-вами, обработкой пива ферментными препаратами или адсорбентами. Для устранения недостатков этих методов разработан и проверен в производственных условиях способ продувания сжатого воздуха через сусло во время его варки после первой и второй задач хмеля (каждый раз по 5 мин.). Сусло после такой обработки имело более темный цвет, но после 3-недельного хранения пастеризованного пива, приготовленного из этого сусла, цвет его оказался светлее, чем у контрольного пива, так как дальнейшего потемнения при пастеризации и хранении не происходило. Кроме того, опытное пиво не имело неприятного привкуса, приобретаемого при пастеризации. А. Емельянов

30461. **Коллоидная стойкость пива. Гопкинс** (La stabilité colloïdale de la bière. Hopkins R. H.). Brass. et malter. Belg., 1957, 7, № 2, 63—68 (франц.) Обзор. Библ. 10 назв. См. также РЖХим, 1957, 56298

30462. **Коллоидная стойкость пива. Ирьон** (La stabilité colloïdale de la bière. Urion M.), Brass. et malter. Belg., 1957, 7, № 9, 413—418 (франц.)

В подробном обзоре рассмотрена теория образования мути в пиве, ее хим. состав, влияние следов металлов на помутнение пива и условия его предупреждения. А. Е.

30463. **О повышении стойкости пива. Пирацкий** (O niektórych możliwościach podwyższenia trwałości piwa. Piratzky W.), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 7, 291—293 (польск.)

Даны теоретич. основы помутнения пива. Рекомендуется удаление и разложение в-в, вызывающих помутнение, и добавление антиоксидантов. З. Фабинский

30464. **Влияние тонкой мути пивного сусла на жизнеспособность дрожжей. Великая Е. И., Маль-**

цев П. М., Микробиология, 1957, **26**, № 5, 597—601 (рез. англ.)

Показано, что по морфологич. признакам, а также по содержанию мертвых и почкующихся клеток нет отличий в дрожжах, культивируемых в прозрачном и мутном (с тонкой взвесью) суслах. Разница в содержании спирта в опытном и контрольном суслах также невелика. Тонкие мути ускоряют размножение дрожжей; нарастания активной кислотности при брожении мутного сусла не наблюдается. А. Емельянов

30465. **Хлортетрациклин как стимулятор брожения.** Арпай, Яноткова (Chlortetracyklin als Gärungsstimulator. Arpai Jan, Janotkova Olga), Brauwissenschaft, 1957, **10**, № 10, 246—249 (нем.; рез. англ.)

С чистыми культурами пивоваренных и хлебопекарных дрожжей проведены опыты применения хлортетрациклина (I) в конц-иях 5, 15, 25 γ/*мл*. Исследован газовый обмен дрожжей на воздухе и в атмосфере O_2. Наличие I в питательной среде ускоряет образование CO_2 и понижает его потребление дрожжами. Это особенно заметно у пивоваренных дрожжей низового брожения. А. Емельянов

30466. **Силиконовый жир, как пароустойчивая смазка для кранов в пивоварении.** Эрнст (Siliconfett als dämfares Hahnenfett für Brauereien. Ernst Josef), Brauwelt, 1957, **B97**, № 78, 1583—1584 (нем.)

Предлагается применять силиконовый жир для смазки кранов машин для розлива пива в бутылки и в бочки. Устойчивость его к нагреванию позволяет обрабатывать краны паром и горячей водой, поддерживая необходимое санитарно-гигиеническое состояние розливочной аппаратуры. Доказано, что силиконовый жир не влияет на вкус и пеностойкость пива. Р. Залманзон

30467. **О выборе микроскопа для пивоваренного завода.** Гренг (Zweckmäßige Mikroskope für Brauereibetriebe. Grengg Roman), Brauwelt, 1957, **B97**, № 91-92, 1867—1875 (нем.)

Рассмотрены известные системы оптич. и электронных микроскопов. Для исследований микрофлоры пива и производственного контроля пивоварения рекомендовано применять спаренную систему оптич. микроскопов, состоящую из обычного микроскопа (с возможностью использования поляризованного света) и микроскопа с темным полем. П. Буковский

30468. **Новая установка системы Натана для выращивания чистой культуры пивных дрожжей.** Шмаль (Neuzeitliche Hetereinzuchtanlage «System NATHAN». Schmal A.), Schweiz. Brauer.-Rundschau, 1957, 68, № 10, 211—213 (нем.)

Установка состоит из двух сосудов: для засева дрожжей и для их размножения. Соотношение объемов сосудов: 1 : 5. Сосуды сделаны из нержавеющей стали и снабжены рубашкой. В конусной части, между стенками сосуда и рубашкой, находится нагревательная система для стерилизации сусла, в верхней проходят шланги для охлаждения отбродившего сусла. Внутренность сосудов свободна от аппаратуры и легко поддается очистке. При средней производительности можно получить за 10 дней 100 *л* дрожжей. Приводятся фотоснимки и технологич. режим двух установок с различными производственными мощностями. Р. Залманзон

30469. **Автоматизация холодильных установок пивоваренных заводов.** Биндер (Automatik für Brauerei — Kühlanlagen. Binder Karl), Internat. Fachzeitschrift Brau-, Gärungs- und Kältetechn., 1957, **10**, № 5, 91—94 (нем.)

Применение приборов (прессостаты, автоматически работающие вентили на всасывающей и нагнетательной линиях, вентили-термостаты и др.) обеспечивает надежную работу холодильного оборудования на пивоваренных з-дах. Приводятся данные о рациональном размещении при монтаже и технич. особенностях этих приборов. П. Буковский

30470. **Применение изоляции в пивоваренной промышленности.** Тиле (Isolierungen in Brauereien. Thiele Herbert), Kälte, 1957, **10**, № 10, 397—398 (нем.)

30471. **Пивоваренный завод фирмы Ansells Brewery Ltd. в Бирмингаме.**— (Ansells Brewery Ltd, Birmingham.—), Brewers' J. (Engl.), 1957, **93**, № 1106, 490—497 (англ.)

Описание крупного пивоваренного з-да. После спуска сусла гущу из заторного чана, размешав с водой, откачивают насосом в систему из трех резервуаров, отжимают и жидкость сохраняют для приготовления новой партии сусла. Здесь же отделяют жидкость от использованного хмеля и смешивают ее с первой. Для наполнения бутылок установлены 2 полностью автоматич. линии, каждая производительностью 20 000 бутылок (0,3 *л*) в час, которые распаковывают ящики с пустыми бутылками, моют бутылки, наполняют пивом, закупоривают, пастеризуют 18 мин. при 57°, наклеивают этикетки и упаковывают в ящики из-под пустых бутылок. А. Кононов

30472. **Лимонная кислота и уксуснокислое брожение.** Тейфель, Рутлофф (Citronensäure und Essigsäuregärung. Täufel K., Ruttloff H.), Z. Lebensmittel — Untersuch. und — Forsch., 1957, **106**, № 4, 301—304 (нем.)

Выявлено, что при уксуснокислом сбраживании спирта и вина образуется ~ 7 *мг/л* лимонной к-ты (I). Содержание I в винном уксусе (У) значительно выше, чем в спиртовом, за счет ее большего содержания в исходной бражке (440—500 *мг/л*). В синтетич. У не обнаружено I. Наличие I отличает натуральный У от синтетич. Для обнаружения I в У рекомендуется следующий метод: 25—30 *мл* анализируемого У упаривают до 5 *мл*, добавляют 8 капель 50%-ной H_2SO_4, 1 *мл* 1 *M* KBr и 5 *мл* 1,5 н. $KMnO_4$; выдерживают 5 мин., обесцвечивают 3%-ным р-ром H_2O_2; взбалтывают с 10 *мл* петр. эфира; двукратно промывают эфирный слой 2 *мл* воды; добавляют к эфирному слою 1 *мл* свежеприготовленного 4%-ного р-ра Na_2S и взбалтывают. Желтое окрашивание водн. слоя указывает на наличие I. Г. Ошмян

30473. **Электропастеризация уксуса.** Наний Е. П., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 11, 26—28

Описан электропастеризатор прямого действия для уничтожения уксусных угрей, работающий на переменном токе частотой 50 *гц*. Изоляционная рамка зажата с двух сторон электродами (из графита), к которым подведен ток (220 или 380 *в*). Уксус, протекая, замыкает электрич. цепь между электродами и ток, проходя через уксус, нагревает его. Плотность тока при электропастеризации 0,5 *а/см²*, а напряжение между электродами 100 *в/см*. При напряжении 380 *в* расстояние между электродами 3,8 *см*. При 46° погибало 100% угрей. Приведена схема заводской установки. Г. Новоселова

30474. **Стерилизация сбраживаемых сред γ-излучениями и теплом.** Гиллис, Кемп (Radiation sterilization comparison of gamma radiation and heat for sterilization of fermentation mashes. Gillies Robert A., Kempe Lloyd L.), J. Agric and Food Chem., 1957, 5, № 9, 706—708 (англ.)

Молочнокислому сбраживанию подвергали среды, содержащие 200 *г* глюкозы, 70 *мл* р-ра питательных в-в и 3930 *мл* воды, к которым добавляли возрастающие кол-ва кукурузной вытяжки (КВ) или солодовых ростков (СР). Стерилизацию КВ, СР и среды в целом

осуществляли термич. способом или γ-излучением Co^{60} в кол-ве 2,5 М фэр. Дозировка производилась методом Вейсса (Nucleonics, 1952, 10, 28—131). Стерилизованные СР и КВ вносили асептически в стерилизованные термич. способом среды. Брожение проводили в стерильных условиях чистыми культурами *Lactobacillus delbrueckii* при pH, поддерживаемом на постоянном уровне автоматич. притоком в ферментатор р-ра щелочи по мере образования молочной к-ты (I). Кол-во образуемой I по отдельным периодам брожения высчитывалось по кол-ву израсходованной щелочи. Установлено, что скорость брожения (СБ) возрастает с повышением кол-ва КВ на ~ 7%, однако при этом соответственно снижается выход I, что связано с образованием увеличенного кол-ва побочных продуктов брожения. Стерилизация КВ γ-излучением заметно снижает СБ и выход I по сравнению с термич. способом стерилизации, особенно когда КВ стерилизуют в составе среды в целом. СБ выше при pH 6,2, чем при pH 5,5, и возрастает на 40—73% с повышением дозировок СР на 2—3% при пользовании нестерилизованными или облученными СР и значительно слабее при пользовании СР, стерилизованными термич. способом. Способ стерилизации СГ не отражается на выходе I. Следует применять γ-излучения, когда термич. стерилизация противопоказана, а также когда они интенсифицируют определенные биологич. процессы. Г. Ошмян

30475. **Технология производства неспиртованных десертных вин в НРБ. Деков** (Tehnologia producerii vinurilor de desert nealcoolizate in R. P. Bulgaria. Dekov Liudmil), Grădina, via şi livada, 1957, 6, № 10, 51—55 (рум.)

30476. **Сок и вино из плодов плодово-ягодных растений Молотовской области. Бранке С. Г.**, Тр. Молотовск. с.-х. ин-т, 1957, 15, 209—226

Исследован состав сока плодов местных сортов яблони Ранета пурпурового и яблони сибирской, черной смородины Лия плодородная и малины Усанка (имеющих высокую кислотность и низкую сахаристость). Установлена возможность и разработана технология приготовления из местного сырья плодовоягодных натуральных вин высокого качества. Г. Н.

30477. **Молдавские марочные вина. Калугина Г. И.** (Винуриле де маркэ молдовенешть. Калугина Г. И.), Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей, 1957, № 5, 48—49 (молд.); Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1957, № 5, 47—49

Лучшие марочные вина Молдавии: Алиготе, Рислинг, Фетяска, Траминер, Совиньон, Мускат белый сухой, кроме них на Международной выставке экспонируются также Каберне, Пуркарское, Саперави, Кагор-Чумай, Мускат десертный, Золотой луч, Трифешты, Грабиешты, Лидия молдавская. Г. Н.

30478. **Мускат белый — лучшее полусладкое вино Молдавии. Никандрова В. Н.** (Мускат алб — чел май бун вин демисек ал Молдовей. Никандрова В. Н.), Прэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей, 1957, № 5, 52—53 (молд.); Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1957, № 5, 52—53

Описаны три варианта схемы получения из муската белого полусладкого вина, содержащего спирта 13—16 об.%, сахара 7,5—10,8% и к-т 5,1—7,5% и получившего высокую оценку на международной конференции по виноградарству (в Чехословакии). Г. Н.

30479. **Красные вина. Ренжад** (Les vins rouges. Ringeade D.), Pharmac. rural, 1957, 4, № 15, 371—372 (франц.)

Описана технология приготовления красных столовых вин в Бордепе (департамент Жиронда), основанная на старых классич. методах. Для брожения и хранения ординарных вин применяются железобетонные резервуары. Г. Валуйко

30480. **Виноделие Алжира. Бремон** (Vinifications en Algérie. Bremond E.), Rev. agric. Afrique Nord, 1957, 55, № 1990, 726—728; № 1991, 745—748 (франц.)

Рассмотрены применяемые в Алжире способы виноделия. Даны практич. указания по вопросам сульфитации, подкисления сусла виннокаменной и лимонной к-тами, применения дрожжей и отъемов бродящего сусла при брожении и технологии дображивания. Г. Ошмян

30481. **О некоторых условиях осаждения виннокислого кальция при переработке вторичных продуктов виноделия. Никова** (Върху някои условия за утайване на калциевия тартарат при преработката на вторичните продукти от винопроизводството. Никова З.), Лозарство и винарство, 1957, 6, № 4, 37—40 (болг.)

Для достижения наибольшего выхода виннокислого Ca при осаждении его $CaSO_4$ и $CaCO_3$ оптимальным является pH 4,4—4,6. Даны таблицы для определения кол-в $CaSO_4$ и $CaCO_3$, необходимых для полного извлечения винной к-ты. Г. Валуйко

30482. **Переработка винной гущи. Бойчинов** (Събиране и преработка на винената кал. Бойчинов Атанас), Лозарство и винарство, 1957, 6, № 4, 41—45 (болг.)

Описан метод сушки дрожжевой гущи, предварительно отпрессованной, в сушилке этажерочного типа (с паровыми трубами) производительностью 1 *т* прессованных дрожжей в сутки. Пары спирта и воды охлаждаются и конденсируются. Сухая гуща содержит ~ 1/3 сухих дрожжей, ~ 1/3 органич. примесей и 20—40% винного камня. Флотацией можно повысить содержание последнего до 50—60%. Затем винный камень переводят в тартрат кальция, используемый для произ-ва винной к-ты. Непосредственная переработка винной гущи в автоклавах неэкономична. Г. Валуйко

30483. **Рациональные формулы для вычисления количества концентрата и спирта при получении дессертных вин. Янков** (Рационални формули за определяне на концентрата и спирта при получаване на десертните вина. Янков Атанас Тодоров), Лозарство и винарство, 1957, 6, № 4, 29—34 (болг.)

Для определения кол-ва вакуум-сусла при подсахаривании десертных вин предлагается видоизмененная ф-ла «звездочки»: $K = M(B-A)/C-B$, где K — потребное кол-во *кг* вакуум-сусла; M — емкость резервуара; B — сахаристость желаемая; C — сахаристость вакуум-сусла; A — начальная сахаристость. При спиртовании предлагается ф-ла: $K = M[18,5-(0,6/B-P)]/C-18,5$, где K — кол-во *л* спирта для спиртования; M — кол-во вина вместе с вакуум-суслом; B — сахаристость готового вина; P — процент сахара, при котором совершено спиртование; 18,5 — желаемая спиртуозность вина; C — крепость спирта. Для перехода от *л* к *кг* кол-во *л* спирта умножается на 0,815. При обратном переводе коэф. равен 1,227. Г. Валуйко

30484. **Белковые вещества вин. I. Химический состав помутнений белого вина, вызванных быстрым нагреванием, и их связь с белковыми помутнениями и белками вина. II. Влияние нагревания сусла на стабильность белка в белых винах. Кох, Бретхауэр** (Zur Kenntnis der Eiweißstoffe des Weines. I. Mitt. Chemische Zusammensetzung des Wärmetrubes kurzzeiterhitzter Weißweine und seine Beziehung zur Eiweißtrübung und zum Weineiweiß. II. Mitt. Einfluß der Mosterhitzung auf die Eiweißstabilität der Weißweine. Koch J., Bretthauer G.), Z. Lebens-

mittel-Untersuch. und- Forsch., 1957, 106, № 4, 272—280; № 5, 361—367 (нем.)

Хроматографическим исследованием осадков вина, выпадающих при нагревании до 68—87° в течение 2 мин. (А), установлено, что они так же, как и естественно образующиеся белковые помутнения (Б), свободных аминокислот не содержат. В белковых гидролизатах как А, так и Б обнаружено 17 аминокислот: аланин, аргинин, аспарагиновая к-та, глутаминовая к-та, гликокол, гистидин, изолейцин, лейцин, лизин, метионин, орнитин, фенилаланин, пролин, серин, треонин, тирозин и валин, которые содержатся в вине, но не найдена γ-аминомасляная к-та, не содержащаяся в белках вина. Содержание белка в Б составляет 50%, а в А ~ 80% (при отсутствии примеси винного камня). А также содержит дубильные в-ва (3,7%), минер. в-ва и продукты распада пектина: галактуроновую к-ту, галактозу, арабинозу, идентифицированные хроматографией на бумаге; р-ритель: бутанол — лед. уксусная к-та — вода (40 : 10 : 50) и проявитель: анилинфталат и нафторезорцин — трихлоруксусная к-та. При хроматографировании аминокислот применяли р-ритель: вторичный бутанол — муравьиная к-та (88%) — вода (75 : 15 : 10); проявители: нингидрин или диазотированная сульфаниловая к-та. При нагревании сусла выпадает осадок, содержащий 35% белка, 22,7% глюкозы и продуктов распада пектина (галактозы, арабинозы и галактуроновой к-ты), 30,3% минер. и дубильных в-в. Белок, выпадающий при нагревании сусла, содержит те же аминокислоты, которые были найдены в осадках помутившихся вин. Нагревание сусла в течение 2 мин. при 87° ведет к получению вина, устойчивого к белковым помутнениям. При брожении содержание аминокислот уменьшается, а затем, начиная с 10—20 дня, увеличивается. В готовых винах, по сравнению с исходным суслом, возрастает содержание аргинина, гистидина, лизина, орнитина, фенилаланина, пролина и тирозина.

Г. Валуйко

30485. Пищевая и гигиеническая ценность вина. Гарино-Канина (Valeur alimentaire et hygiénique du vin. Rapport général. Garino-Canina E.), Bull. Office internat. vin, 1956, 29, № 306, 60—85 (франц.)

Доклад на VIII Международном Конгрессе виноградарей и виноделов в Чили в 1956 г. Рассмотрены: I) психологич. и эстетич. ценность вина, II) биологич., физ. и микробиологич. свойства вина, III) физиологич., антисептич. и профилактич. действие вина на организм, IV) обработка вина (влияние на состав и свойства); V) диетич. вина (выбор их в зависимости от состояния организма), VI) биологич. значение вина и алкоголемии. Все докладчики признают физиологич. и диетич. ценность вина. Отмечено наличие в вине пантотеновой к-ты и мезоинозита. Отмечена положительная роль вина в обмене в-в и наличие в нем в-в, уменьшающих токсичность спирта, обладающих инсулиноподобным действием и обезвреживающих холин. Приводятся статистич. данные, показывающие, что люди, потребляющие виноградные вина в умеренном кол-ве, живут дольше, чем не потребляющие совсем или потребляющие в неумеренном кол-ве. См. РЖХим, 1957, 78668.

Н. Простосердова

30486. Возможности лучшего использования производственной мощности и механизации сельскохозяйственных спиртовых заводов. Пиш (Lepšie využitie výrobnej kapacity a mechanizácie v poľnohospodárskych liehovaroch. Píš Emil), Kvasný průmysl, 1957, 3, № 9, 201—206 (словацк.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Предложено повысить производственную мощность сельскохозяйственных спиртовых з-дов путем применения современных промышленных методов на всех стадиях произ-ва.

Г. Ошмян

30487. Применение УФ-радиации для стерилизации винных подвалов. Рёмш, Кёниг (Anwendung von UV-Entkeimungslampen in Süßmostbetrieben. Rämsch H., König E.), Technik, 1957, 12, № 5, 381—384 (нем.)

Чистые культуры типичных для виноградного сусла плесневых грибов (мицеллий с конидиями) облучали в чашках Петри УФ-светом, применяя бактерицидную лампу НА 100 на расстоянии 55 *см*. Спустя 1—8 час. культуры переносили в пробирки с агаром и выдерживали при 28°. Через сутки наблюдали рост колоний за счет сохранивших свою жизнедеятельность конидий. В другой серии опытов колонии плесеней облучали в термостате при 30°. Прекращение роста колоний наблюдали уже через 4 часа после облучения, однако конидии погибали только через 10 час. облучения при прямом попадании на них УФ-лучей. Конидии, оставшиеся в тени, сохраняли свою жизнедеятельность и давали колонии при переносе на виноградное сусло. При стерилизации воздуха производственных помещений установлено, что высокие влажность и т-ра снижают эффект действия УФ-лучей. Добиться абсолютной стерилизации помещений при помощи УФ-радиации невозможно.

В. Гурин

30488. Рислинг итальянский. Купча П. И. Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей, 1957, № 5, 53—55 (молд.); Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1957, № 5, 53—55

Дана сравнительная оценка винограда Рислинг итальянский и Рислинг рейнский. Первый (подобно алиготе) более равномерно накопляет сахар и имеет более низкую кислотность, а также быстрее достигает розливозрелости (в течение 2 лет). Из него при купажировании с Рислингом рейнским (3 : 1, максимум 2 : 1) и соблюдении технологии, установленной для белых европейских вин, можно получать высококачеств. столовое вино.

Г. Н.

30489. Возможности улучшения технологии производства белых столовых вин. Деков (Възможности за подобряването на технологията при производството на белите трапезни вина. Деков Людмиль Игнатов), Лозарство и винарство, 1957, 6, № 5, 25—30 (болг.)

В результате проведения лабор. опытов с сортом Кокорка и производственных опытов с сортом Димят по сбраживанию с добавлением мезги 5 об.% получено значительное улучшение качества по сравнению с контролем, сбраживаемым без мезги. В опытных винах происходило ускорение ферментативных процессов, увеличивалось кол-во основных букетообразующих в-в: азотистых в-в, альдегидов, ацеталей и др. Делают 3 переливки: в декабре — с фильтрацией; в марте — с оклейкой желатиной и фильтрацией, и в мае — с оклейкой и фильтрацией. Дегустационные оценки опытных образцов (8,2—8,24) значительно выше контроля (6,07—6,33 балла).

Г. Валуйко

30490. О технологии десертных вин типа Мавруд. Иванов, Янков (Върху технологията на маврудовите десертни вина. Иванов Трифон, Янков Атанас), Лозарство и винарство, 1957, 6, № 5, 20—24 (болг.)

Для полного извлечения красящих в-в предлагается нагрев мезги до 60° и брожение на мезге до момента спиртования при приготовлении десертных и крепких вин, что значительно улучшит качество вин.

Г. Валуйко

30491. Первые зимологические исследования виноградного сусла Греции. Верона, Пичч, Мелас-Иоаннидее, Карни (Prime ricerche zimologiche sopra mosti d'uva fermentati della Grecia.

Verona O., Picci G., Melàs-Joannides Z., Carni I.), Ann. Fac. agrar. Univ. Pisa, 1956, 17, 47—49 (итал.; рез. франц.)

Из сусла винограда различных районов Греции выделили и систематизировали 109 видов дрожжей. Приведена подробная характеристика выделенных видов дрожжей (*Sacch. cerevisiae* var. *ellipsoideus.* (Hansen) Dekker (А), *Sacch. oviformis* Ost., *Sacch. italicus* Cast., *Sacch. rouxii* Boutroux, *Sacch. rosei* (Guill.) Lodder et Kreger — van Rij, *Sacch. carlsbergensis* Hansen (Б) *Sacch. Kluyveri* Phaff et al. (В), *Pichia fermentans* Lodder, *Torulopsis bacillaris* (Kr. et Kr.), Kloeckera apiculata (Reess) Janke. Из них наиболее часто встречаются А, Б и В. Приведена характеристика в отношении выхода спирта и летучих к-т. В среднем бо́льший выход спирта дает А, затем Б и далее В. Выход летучих к-т (на 100 *мл* спирта) несколько больше у В затем у А и меньший у Б. Район нахождения (Пелопонес или Грета) влияет на выход спирта у одних и тех же видов дрожжей. В среднем в Пелопонесе он несколько выше, чем в Грете. Приводится резистентность ряда дрожжей к этанолу в зависимости от т-ры: при повышении ее резистентность уменьшается. Наименьшая устойчивость отмечена у В. Приведен наглядный 3-мерный график брожения дрожжей в координатах: время (дни), крепость спирта, индекс размножения дрожжей. Дается ауксологич. характеристика выделенных дрожжей по отношению к витаминам B_1, H, инозиту, пантотеновой к-те. Большинство А являются гетеротрофами, из Б гетеротрофных ~50%, а В — все гетеротрофы. И. Скурихин

30492. **Применение в виноделии нагревания с помощью электроприборов. Аршинар,** (Le chauffage électrique en vinification. Archinard Pl.), Progr. agric. et vitic., 1957, 74, № 39-40, 175—180 (франц.)

Рассмотрены преимущества применения электронагревательных приборов по сравнению с паром при подогреве вина до 25° для завершения алкогольного брожения (в случае похолодания) и успешного проведения яблочно-молочного брожения. При проведении длительного настоя на мезге производят сульфитацию 350 *мг/л* SO_2 с последующим нагревом (перед брожением) до 65°, который полностью удаляет SO_2. Без больших доз SO_2 настой можно проводить, нагревая мезгу до 45°, что повышает качество вин. Г. Валуйко

30493. **Автоматический бродильный чан для брожения вина по красному способу. Берингер** (Ein automatischer Gärtank für Rotmaischen. Böhringer P.), Dtsch. Wein-Ztg, 1957, 93, № 24-25, 466, 468, 470, 472, 474 (нем.)

Описана конструкция автоматич. бродильного чана (Ч) для непрерывного брожения вина по красному способу. Сужающийся книзу прямоугольный железобетонный резервуар, в стенках которого расположены трубы для обогрева или охлаждения, внутри покрыт пластмассой. В верхней части Ч имеется скребковый транспортер для удаления «шапки». Для лучшего извлечения красящих и экстрактивных в-в мезга тщательно перемешивается с бродящим суслом в смесителе и снова поступает в Ч. Мезгу можно направлять прямо в корзиночный пресс. Ч позволяет вести брожение в нужных условиях т-ры (20—26° для ординарных, 18—22° для марочных виноматериалов) и в атмосфере CO_2. Ч может быть использован для периодич. брожения (удаляется смеситель), для хранения вина (удаляется скребковый транспортер). В Ч удобно проводить купаж сусел, исправление вин добавлением более качеств. вина. И. Скурихин

30494. **Соображения по поводу яблочно-молочного брожения вин и метод его контроля. Мишо** (Considérations sur la fermentation malolactique des vins et les moyens de la contrôler. Michod J.), Rev. romande agric., vitic. et arboric., 1957, 13, № 7, 54-55 (франц.)

Изучение яблочно-молочного брожения (ЯМБ) в присутствии бактерий турна и уксусных показало, что бактерии ЯМБ являются антагонистами молочно- и уксуснокислых бактерий. Последние не развиваются до полного окончания ЯМБ. Нормальному ходу и завершению ЯМБ способствуют внесение чистой культуры бактерий, умеренная сульфитация, перемешивание, подогрев, хим. понижение кислотности. Во избежание помутнения необходимо разливать только вина с законченным ЯМБ. Стерильный розлив предохраняет от ЯМБ. Контроль за ходом ЯМБ осуществляют методом хроматографии на бумаге. Г. Валуйко

30495. **Применение перекиси водорода для десульфитации соков, сусел и вин. Белогуров Д. М., Воскобойников И. М.,** Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 4, 14—15

Установлено, что при одновременном введении в сок всего кол-ва H_2O_2, потребного для окисления SO_2, только часть H_2O_2 расходуется на окисление SO_2, а остальное кол-во идет на окисление других компонентов сока. При введении в сок 100, 53 и 35 *мг/л* или 208 и 113 *мг/л* H_2O_2 (в виде 1%-ного р-ра) с интервалами в одни сутки основное кол-во H_2O_2 идет на окисление SO_2 и в течение нескольких дней можно снизить содержание общего кол-ва SO_2 с 500 до 100 *мг/л* и свободного SO_2 с 208 до 20 *мг/л*. На окисление 1 *г* SO_2 требуется 0,531 *г* H_2O_2. Для нейтр-ции образующейся H_2SO_4 на 1 *мг* окисленного SO_2 нужно добавлять 1,57 *мг* чистого мела и отфильтровывать образующийся осадок. Г. Новоселова

30496. **Влияние виноградных выжимок на качество вина. Берозашвили У. Н., Бежанишвили А. Н.** Научн. тр. студ. Груз. с.-х. ин-т, 1957, № 6-7, 111—116 (груз.)

30497. **Влияние чистой культуры закваски на качество вина. Алибегашвили М. Г.** Научн. тр. студ. Груз. с.-х. ин-т, 1957, № 6-7, 117—124 (груз.)

30498. **Наш опыт введения новой технологии при производстве болгарского вермута. Сапунджиев** (Опитът ни за въвеждане технология при производството на наши вермутови вина. Сапунджиев Тодор А.), Лозарство и винарство, 1957, 6, № 5, 56—61 (болг.)

Описывается технология приготовления болгарского вермута, выпускаемого с 1952 г. В состав трав для настоя входит до 23 ингредиентов. Для приготовления вермута применяют: вермутовую настойку на травах, спирт-ректификат 95—96°, выдержанное белое вино с развившимся букетом старости, кристаллич. сахар без ультрамарина (150 *г/л*), р-р карамелизованного сахара и воду. Можно применять также так называемую вермутовую основу (вермутгрундвайн) — десертное белое вино, полученное спиртованием при 15—16% сахара и выдержанное на солнце 2—3 года. Готовый вермут выдерживают в бочках 3—6 месяцев. Г. Валуйко

30499. **Пороки вин, вызванные избытком железа. Шассен** (Accidents causés par l'excès de fer dans les vins. Chassain Mourice), Pharmac. rural, 1957, 4, № 15, 379, 381—386 (франц.)

Рассмотрены пути попадания Fe в вино. Из винограда, даже с земель, богатых Fe, в вино переходит $\leqslant$ 3—4 *мг/л* Fe. Содержание Fe в гребнях в 10 раз больше, чем в мякоти. В сусло и вино из оборудования поступает до 35—40 *мг/л* Fe. Установлено, что Fe^{2+} не вызывает помутнений, но, окисляясь при переливках в Fe^{3+}, дает с таннином бурый осадок таннатов — голубой касс, а с фосфатами молочную опалесценцию — белый касс. Описаны методы определения Fe в вине. Для удаления Fe вина обрабатывают

таннином, с последующей оклейкой желатиной, лимонной к-той (до 5 *г/дкл*), желтой кровяной солью, ионитами, углем «антифером», H_2S. Обработка гуммиарабиком (1—2 *г/л*), фитатами, отрубями и секвестренами предупреждает появление кассов. Указаны преимущества и недостатки этих способов обработки вина.

Г. Валуйко

30500. Колпачки из луженого свинца для винных бутылок. Бергнер, Шикорр (Über die hygienische Bedeutung von Weinflaschenkapseln aus verzinntem Blei. Bergner K. G., Schikorr G.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und -Forsch., 1957, **106**, № 2, 132—141 (нем.)

При длительном хранении бутылок с вином, закрытых колпачком из луженого свинца, внутренняя поверхность их корродирует, и вылитое из бутылки вино может содержать Pb в кол-ве, превышающем допустимое. Толщина слоя полуды свинцовых колпачков для бутылок с напитками должна быть $\geqslant 3\ \mu$.

И. Скурихин

30501. О проблеме созревания и старения вин. Чоговадзе Ш. К., Сб. научн. работ. Ленингр. ин-т сов. торговли, 1957, вып. 11, 9—17

Рассмотрены теории созревания и старения вина и теория шампанизации.

Г. Н.

30502. Оклейка вина. Павлов (Бистрене на вината. Павлов Диме), Лозарство и винарство, 1957, 6, № 5, 32—40 (болг.)

Рассмотрены теоретич. основы и общепринятые правила оклейки вин.

Г. Валуйко

30503. Применение отечественного сырья, богатого дубильными веществами для осветления напитков. Грбек (Použití domácích soruvin bohatých tříslovinami k čeření. Hrbek Josef), Průmysl potravin, 1957, 8, № 9, 499—500 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Установлена возможность осветления мутных вин и соков при помощи богатых дубильными в-вами сока терна и промывных вод из выжимок смородины и винограда.

Г. Н.

30504. О применении бентонита в виноделии. Ренчлер (Bentonit als Weinschönungsmittel. Rentschler H.), Schweiz. Z. Obst- und Weinbau, 1956, **65**, № 24, 545—547 (нем.)

Рассмотрены достоинства и недостатки бентонита и причины малого его использования для осветления швейцарских вин. Из препаратов группы бентонита в Швейцарии применяют только коаголь — наиболее дорогой, но не содержащий металлич. солей препарат.

Н. Ваксберг

30505. Шампанизация вин. Триё (Champagnisation des vins. Trieu R.), Pharmac. rural, 1957, **4**, № 15, 391, 393—394 (франц.)

Рассмотрены отдельные этапы процесса приготовления шампанского бутылочным методом в Шампани.

Г. Валуйко

30506. Коньяки Молдавии. Малтабар В. М. (Коньякуриле Молдовей. Малтабар В. М.), Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей, 1957, № 5, 49—52 (молд.); Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1957, № 5, 49—51

30507. Оксидиметрическое определение сорбита в винах после разделения хроматографией на бумаге. Тёйфель, Мюллер (Zur oxydimetrischen Bestimmung von Sorbit im Wein unter Heranziehung der papierchromatographischen Arbeitsweise. Täufel K., Müller K.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und -Forsch., 1957, 106, № 2, 123—128 (нем.)

Важный показатель наличия в виноградном вине примеси плодового — присутствие больших кол-в сорбита (I). Виноградное вино содержит I в кол-ве 0,05—0,29 *г/л*, плодовое — до 10 *г/л*. Разработан метод определения I. Пробу вина после дображивания с прессованными дрожжами для удаления сбраживаемых сахаров, мешающих определению I, хроматографируют на бумаге с р-рителем *н*-бутанол — ацетон — вода (4 : 5 : 1), пятно I вымывают и определяют окислением KJO_4. Метод позволяет определять в вине до 20 *мг/л* I и быстрее, чем бензальдегидным методом.

И. Скурихин

30508. Применение искусственных материалов в бродильной промышленности. Пароубек (Použití umělych hmot v kvasných průmyslech. Paroubek F. N.), Kvasný průmysl, 1957, **3**, № 9, 206—20[illegible] (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Приведены технич. данные о свойствах и возможностях применения труб и плит из плавленного базальта и трубопроводов из стекла, фанеры, поливинилхлорида и полиэтилена, экспонированных на выставке трубопроводной техники в Праге в 1957 г.

Г. Ошман

30509 К. Технический контроль солодовенного и пивоваренного производства. Льготский (Technická kontrola sladařské a pivovarské výroby. Lhotský Alois. Praha, SNTL, 1957, 364 s., il., 22.40 Kčs. (чешск.)

30510 К. Пути развития плодово-ягодного виноделия. Митюков А. Д. Минск, Белорусск. ун-т, 1957, 78 стр., илл., 2 р. 80 к.

30511 С. Вино виноградное токайское. (Hroznové víno tokajské. Norma akosti). Чехосл. ст. ČSN № 567742; 1955 (чешск.)

30512 П. Приготовление закваски. Сакамото Охаси. Японск. пат. 2098, 23.03.56

К рисовым отрубям добавляют дезодарант, 32—38% воды, перемешивают и закладывают в цилиндр с внешним кожухом. Шнек внутри цилиндра перемешивает и двигает массу вперед. Цилиндр с помощью кожуха подогревается паром или электричеством до 40—60°. Под давл. 15—27 *кг/см*^{2} продукт, превращенный в α-соединение, выходит наружу, его разрезают, быстро охлаждают и превращают в β-соединение. На полученные зерна засевают дрожжевые грибки. Пример: в 10 *кг* рисовых отрубей добавляют 10 *г* дезодоранта (хлорофилл) и 3,5 *л* воды, хорошо перемешивают и закладывают в цилиндр с кожухом. Подогревая цилиндр паром до 45°, с помощью шнека перемешивают и продвигают массу. Под давл. 18 *кг/см*^{2} массу превращают в α-соединение и выдавливают наружу. Массу режут на зерна, охлаждают под вентилятором до 3—5° и превращают в β-соединение. Зерна размачивают и пропаривают, чтобы нарушить внешний покров, засевают дрожжевые грибки и на 1 неделю закладывают в камеру при 60°.

А. Фрадкин

30513 П. Эпюрация спирта. Смит (Purification of alcohol. Smith Herbert F.) [Marchants Distilling Corp.]. Пат. США 2756199, 24.07.56

Патентуется способ очистки спирта (I) от примесей путем его обработки в процессе перегонки с NH_3 и NaOH. Существующие колонны (К) оборудуют трубопроводами для подвода в нижнюю их часть водн. р-ров NH_3 и NaOH и трубопроводом для отбора очищ. спирта из жидкой фазы одной из верхних тарелок К, как это практикуется при отборе пастеризованного I ректификата. NH_3 в газовом состоянии образует соединения с т-рой кипения выше, чем у I, которые стекают к основанию К, и соединения с т-рой кипения ниже, чем у I, которые выделяются из верхней части К и частично отбираются, как это практикуется при отборе непастеризованного I ректификата. Р-р NH_3 вводят в К в таком кол-ве, чтобы его следы обнаруживались в конденсате паров, выделяемых из верхней части К. Очищ. I, отбираемый из жидкой фазы тар[illegible]

ток К, полностью свободен от NH_3, а в случае загрязнения его солями металлов, образующихся в К под воздействием NH_3, прибегают к вторичной простой перегонке очищ. I, обеспечивающей его очистку от солей. Конденсат паров, загрязненный примесями I и NH_3, используют в качестве денатурата, либо подвергают вторичной переработке. В условиях периодич. перегонки р-ры NH_3 и NaOH вводятся в куб или нижние тарелки К. В условиях непрерывной перегонки р-ры NH_3 и NaOH вводятся в нижнюю часть альдегидной К, откуда I, свободный от NH_3, направляется в ректификационную К. Заводской проверкой выяснено, что при ректификации I с применением одного NaOH показатель перманганатной пробы очищ. спирта составил 35—40 мин., при применении одного NH_3 51 мин., а при совместном применении NH_3 и NaOH 58 мин. Повышение качества I в описанных условиях подтверждено спектрофотометрич. анализом очищ. I. Г. Ошмян

30514 П. **Способ обработки частично замоченных зерен** (Verfahren zur Beeinflussung mindestens teilweise gequollener Körnerfrüchte) [Emil Pauls]. Швейц. пат. 311181, 31.01.56

Для повышения энергии прорастания, степени растворения белков и дистатич. активности, а также для извлечения мешающих в произ-ве в-в (напр., дубильные и горькие в-ва шелухи солода) зерновые продукты, по крайней мере частично разрыхленные замочкой, подвергают действию ультразвуковых колебаний при замочке или после окончания набухания. Напр., при обработке набухшего за 24 часа ячменя ультразвуком (1000 *кгц*, мощность 300 *вт*) в течение 3 час. после дальнейшего разрыхления через 66 час. в ящиках и отсушки, получена степень растворения белков в готовом солоде на 1,2—2,5% выше, чем в солоде, не прошедшем обработку ультразвуком. А. Емельянов

30515 П. **Способ стабилизации солодовых напитков, содержащих CO_2. Бреннер** (Art of stabilizing carbonated malt beverage. Brenner Mortimer W.) [Schwarz Labs Inc.]. Пат. США 2763554, 18.09.56

Для предупреждения «убегания» пива вследствие излишнего пенообразования при открывании бутылок (банок) предложено добавлять одну из растворимых солей (ацетат, бикарбонат, сульфат, бисульфит, хлорид, цитрат, глюконат, лактат) при соложении зерна или замачивании хмеля с таким расчетом, чтобы получить после осаждения оксалата Са мол. соотношение ионов Са и оксалата как 10 : 1. Добавлять указанные соли Са можно также и к фильтрованному или хранившемуся пиву с последующим фильтрованием перед розливом для удаления осадка оксалата. Напр., при опрыскивании зеленого солода заменяют воду водн. р-ром $CaCl_2$ (400 *мг* на 1 *кг* солода, в котором содержится $\sim$450 *мг* щавелевой к-ты). А. Емельянов

30516 П. **Установка для пастеризации жидкостей в закрытых сосудах. Гёле** (Vorrichtung zuw Pasteurisieren von Flüssigkeiten in geschlossenen Gefässen. Goehle Günter). Пат. ГДР 13248, 22.05.57

Для непрерывной автоматич. пастеризации укупоренных в бутылки жидкостей (напр., пиво, сок и др.) последние укрепляют на непрерывно двигающейся замкнутой ленте, проходящей таким образом, что положение пастеризуемых сосудов меняется несколько раз в процессе обработки. Лента движется внутри закрытого резервуара, снабженного оросительной системой. Подогревательная зона расположена над пастеризационной, а последняя над охлаждающей. Оросительная вода из имеющегося внутри установки подогревателя поступает противотоком в зону пастеризации, затем, постепенно охлаждаясь, в зону подогрева и охлаждения. Бутылки, двигающиеся по ленте, сначала попадают в зону подогрева, затем, достигают нужной т-ры в зоне пастеризации и, поступая в зону охлаждения, перед выходом из установки отдают полученное тепло обратно. Оросительная вода собирается в подогреватель и оттуда снова через оросительные системы поступает на пастеризацию следующей партии бутылок. Приводится схематич. чертеж установки. Р. Залманзон

30517 П. **Способ очистки спиртовых жидкостей. Майор** (Procédé d'affinage de liquids alcooliques. Mayor Jean). Швейц. пат. 319209, 30.03.57

Быстрое улучшение органолептич. качеств плодовых спиртовых напитков достигается добавлением $\geqslant 1$ в-ва, способствующего старению (таннин, галловая к-та), и диффундированием через напиток $\geqslant 2$ газов в разной последовательности (CO_2, O_2, O_3 или N_2O). Предусматриваются также варианты воздействия УФ-облучением и ультразвуком. Пример. К напитку добавляют 0,1% таннина и пропускают через него в течение 15 мин. O_2 и в течение 15 мин. CO_2. Г. Ошмян

См. также: Сахароза в пекарских дрожжах 11134Бх. Произ-во дрожжей 11165Бх. Осахаривание картофельных заторов 11697Бх. Процесс затирания в спиртовом произ-ве 11698Бх. Искусств. саке 11699Бх

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова, А. Л. Прогорович*

30518. **Актуальные вопросы технологии пищевой промышленности. Дёрлинг** (Aktuelle Probleme der Technologie der Lebensmittelindustrie. Dörling Eberhard), Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig, 1956—1957, 6, № 1, 1—12 (нем.)

Предмет и метод технологии пищевой пром-сти, роль рабочей силы и средств произ-ва, организация труда, рентабельность произ-ва. Библ. 27 назв. В. Гурни

30519. **Современные методы переработки пищевых продуктов. Димайр** (Moderne Methoden in der Lebensmittelverarbeitung. Diemair W.), Frnähr.-Umschau, 1957, 4, № 2, 34—36 (нем.)

Рассмотрены новые способы произ-ва: добавление к муке аскорбиновой к-ты, обработка паром овсяной крупы для инактивации ферментов, мгновенная пастеризация молока, обеспложивание плодовых соков на фильтрах Зейтца и обработка их в атмосфере CO_2 при 7—8 *атм* при 150°; сгущение вымораживанием до содержания 70% сухих в-в и хранение при 10—15° в тюбиках или в парафинированных банках из белой жести; произ-во сухого кофе в распылительной сушилке и каротина из моркови. А. Орлов

30520. **Содержание фтора в пищевых продуктах. Часть III. Приправы и сброженные продукты. Мацуура, Кокубу, Ватанабэ, Идэ, Камитика** (Matsuura Sinnosuke, Kokubu Nobuhide, Watanabe Syosuke, Ide Yasushi, Kamitika Kozi) Эйё то сёкурё, J. Japan. Soc. Food and Nutrition, 1957, 9, № 5, 31—33 (японск.)

Показано, что поваренная соль содержит 12—46 $\gamma/г$ F, сахарный песок 0,7—11, соус мисо 13—17, натто (блюдо из соевых бобов) 2,1, соус сёю 2,6—3,0 *мг/л*, очищ. саке 0,92—2,4, сидр 0,48, сладкое саке 2,6, пиво 0,92—2,2, виноградное вино 0,9—1,0. Часть II см. РЖХимБх, 1958, 3906. Ю. Атливанников

30521. **Применение холода в пищевой промышленности и торговле. Кобулашвили Ш. Н., Геллер И. М.**, Докл. от СССР 9-му Междунар. конгрессу холода. М., Госторгиздат, 1957, 3—9

30522. **Стерилизация пищевых продуктов ионизирующим излучением.** **Черный** (Sterilace potravin ionisujícím zářením. Černý Slavoj), Prûmysl potravin, 1957, 8, № 10, 542—546 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)
Обзор. Библ. 24 назв. Г. Н.

30523. **Применение ионизирующих излучений для консервирования пищевых продуктов.** **Либерман А. Н.**, Вопр. питания, 1957, 16, № 6, 52—56
Обзор. Библ. 19 назв. Г. Н.

30524. **Применение антибиотиков для консервирования пищевых продуктов.**— (The use of antibiotics in the preservation of foods.—), Centr. Afric. Pharmac. J., 1956, 9, № 5, 6, 8, 10, 26 (англ.)
Обзор современного состояния вопроса о применении антибиотиков (левомицетина, окситетрациклина, хлортетрациклина и др.) для сохранения мяса, рыбы, молока. А. Т.

30525. **Применение бутилированного метилфенола в качестве антиокислителя для пищевых продуктов.** **Толленар, Вос** (Untersuchungen über die Verwendung von butyliertem Hydroxytoluol als Antioxydans in Lebensmitteln. Tollenaar F. D., Vos H. J.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 2, 112—118 (нем.; рез. англ., франц., исп.)
Результаты антиокислительного действия 2,6-ди-*трет*-бутилметилфенола (I), додецилгаллата (II), бутилоксианизола (III) и их смесей, введенных в свиной жир (Ж), сухое молоко (МП), маргарин (М) и масло для крема (МК). В Ж вводили 0,02% I, 0,01% II, 0,02% III и смесь 0,005% II + 0,01% I. Устойчивость определяли по Свифту при 100°. Кривая зависимости изменения перекисного числа (ПЧ) от времени для образца, содержащего 0,02% III, резко отличается от остальных. Образцы [йодное число (ЙЧ) 56,0)], содержащие 0,01% II; 0,01% I и 0,025 I, хранили также в бумажных стаканах в темноте при 28—29°. II (0,01%) менее эффективен, чем I (0,025%). В растопленное МК (ЙЧ 42,3) вводили 0,02% II, 0,02% I, смесь 0,01% II и 0,01% I. Тесто выпекали при 150° 30 мин. и хранили при 28—29°. Лучшие результаты получены для смеси I + II. Устойчивость выпеченных изделий зависит как от кол-ва и состава жира, так и от способа приготовления теста, выпечки, кол-ва и вида нежировых компонентов, влажности, упаковки и рН. В М, содержащий как растительное масло, так и 10% Ж, вводили 0,02% III, 0,005% II, смесь 0,01% III + 0,02% II и хранили при 15° в темноте 13 недель. Росту ПЧ препятствует II, смесь II + III дает большой органолептич. эффект. Для МП наибольшее антиокислительное действие при хранении (28—29°) оказывает 0,01% II; МП, содержащий 0,002% III, обладает фенольным запахом. Приведен УФ-спектр I. Дан перечень применяемых в различных странах антиокислителей.
А. Войцеховская

30526. **Лекции по консервированию пищевых продуктов. 9. Сушка пищевых продуктов. 9. 1. Микробиология процессов сушки пищевых продуктов.** **Моссел. 9. 2. Физико-химические и биохимические основы сушки пищевых продуктов.** **Ланге. 9. 3. Технология сушки пищевых продуктов.** **Ленигер** (Leergang in het verduurzamen van voedingsmiddelen. 9. Het verduurzamen van voedingsmiddelen door drogen. 9. 1. Microbiologisch grondslagen van het verduurzamen van voedingsmiddelen door drogen. Mossel D. A. A. 9. 2. Fysisch-chemische en biochemische grondslagen van het verduurzamen van voedingsmiddelen door drogen. Lange P. 9. 3. De technologie van het verduurzamen van voedingsmiddelen door drogen. Leniger H. A.), Conserva, 1956, 5, № 4, 111—114; № 6, 176—181; № 7, 212—219; № 8, 241—248; № 9, 273—279; № 10, 296—307 (голл.)
Сообщение 8 см. РЖХим, 1958, 26792.

30527. **О размерах частиц в пюреобразных консервах для детского питания.** **Кочетова Л. Т.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 11, 20—21
Установлено, что размер частиц пюре из моркови после обработки на протирочной машине составляет в μ (в скобках колебания размеров частиц): 500 (12—725), после дополнительной обработки на финишере 196 (9—515), а в гомогенизаторе 29 (9—304), размер частиц супа-пюре томатного соответственно 203 (15—870), 95 (15—276) и 26 (6—77), супа-пюре мясо-овощного с зеленым горошком 425 (15—805), 253 (18—783) и 142 (15—525), а пюре из печени с рисом 167 (6—616), 51 (9—248) и 19 (3—109). Следовательно, применение гомогенизатора значительно уменьшает размер частиц. Г. Новоселова

30528. **Производственные линии консервных заводов.** **Калишек, Адамек, Хрз** (Konservárenské výrobni linky. Kalísek Josef, Adámek Bohumil, Chrz Alois), Prûmysl potravin, 1957, 8, № 8, 436—439 (чешск.; рез. русск., англ., франц., нем.)
Перечень основных производственных линий и операций консервирования с кратким описанием оборудования, в частности новых машин, внедряемых в произ-во. А. Емельянов

30529. **Кулинария и техника консервирования.** **Санс** (Kochkunst und Konservierungstechnik. Sens H.), Fleischwirtschaft, 1957, 9, № 10, 650—653 (нем.)
Популярная статья. С. Е.

30530. **О неспецифических пищевых отравлениях.** **Зайдель** (Über unspezifische Lebensmittelvergiftungen. Seidel G.), Arch. Lebensmittelhyg., 1957, 8, № 10, 219—220 (нем.)
Отмечено, что в числе пищевых отравлений ~ 10% случаев вызваны неспецифич. возбудителями, к числу которых относятся: *B. proteus*, *B. coli*, *B. mesentericus*, *B. subtilis*, группа анаэробов и кокков. Приведены таблицы соотношения специфич. и неспецифич. пищевых отравлений, а также перечень продуктов, вызвавших отравление, и вид выделенного возбудителя. Симптомы неспецифич. отравлений могут быть такими же, как и при специфич. отравлениях.
Т. Добрынина

30531. **О методах непосредственного обнаружения бактериальных токсинов в пищевых продуктах.** **Сиротинина О. Н., Спирина А. П., Попова А. И.**, Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-т санитарии и гигиены, 1957, № 9, 47—49
Разработан метод применения р-ции преципитации со спец. антитоксич. сыворотками для непосредственного определения токсинов микробов-возбудителей арбузных отравлений, а также палочки протея.
А. П.

30532. **Количественное определение фекальных стрептококков в пищевых продуктах при помощи среды Пэкера (кристаллический фиолетовый, азид натрия и кровяной агар).** **Моссел, Дипен, Брёйн** (The enumeration of faecal streptococci in foods, using Packer's crystal violet sodium azide blood agar. Mossel D. A. A., Diepen H. M. J., van, Bruin A. S. de), J. Appl. Bacteriol., 1957, 20, № 2, 265—272 (англ.)

30533. **Методика определения малых количеств йода в пищевых продуктах.** **Слепецкая О. М.**, Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-т санитарии и гигиены, 1957, № 10-11, 28—32
Описан метод определения J путем омыления поташом, озоления, выщелачивания и прокаливания золы, извлечения йодидов спиртом и определения йода титрованием гипосульфитом. Г. Н.

30534. **Изучение экспресс-метода Вильсона для определения магния. Такано, Мацудзуми, Исихара** (Takano Koichi, Matuzumi Seibei, Ishihara Teruyo), Эйё то сёкурё, J. Japan Soc. Food and Nutrition, 1955, 8, № 2, 44—47 (японск.)

Сравнительное изучение точности и применимости метода для различных пищевых продуктов.

Ким Су Ен

30535. **Новый метод определения влажности. Конуэй, Кои, Смит** (A new method of «moisture determination». Conway T. F., Cohee R. F., Smith R. J.), Manufact. Confectioner, 1957, 37, № 5, 27, 29, 31—34 (англ.)

Для определения кол-ва влаги использован ядерно-магнитный резонанс. Метод определения основан на поглощении энергии ядром атома водорода. Атом водорода воды обладает наибольшей способностью к поглощению магнитной энергии, чем атомы других более сложных соединений, напр. углеводов. Резонансное состояние можно получить либо изменением частоты источника колебаний, либо изменением силы магнитного поля. На приборе Шлумбергера резонансная частота для водорода при напряжении магнитного поля 1750 *гс* составляет 7,4 *Мгц*. Навески образцов помещают в пробирках в спец. гнезда прибора. Для измерения кол-ва влаги в каком-либо продукте необходимо построить сначала калибровочную кривую, определяя кол-во влаги стандартными методами. Определение влаги было сделано в крахмале, кукурузной патоке, в различных видах желе, маршмелоу, помаде, жевательной резинке; метод дал среднее отклонение от официальных методов ~0,10—0,24%. Б. Кафка

30536. **Определение тетраэтилсвинца в пищевых продуктах. Русин Н. М., Рогачевская Л. Г.**, Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-т санитарии и гигиены, 1957, № 10-11, 25—27

См. РЖХим, 1956, 21186.

30537. **Влияние удобрений на количество и качество клейковины. Момтаз эль-Гинди** (Die Beeinflussung der Klebermenge und Kleberqualität durch Düngungsmaßnahmen. Momtaz El-Gindy M.), Getreide und Mehl, 1957, 7, № 12, 102—104 (нем.)

Приводятся результаты исследований трех сортов пшеницы, выращенной с применением восьми комбинаций удобрений (P, K и N): данные о минер. составе, кол-ве и качестве клейковины, а также о выходах белков с единицы посевной площади. А. Емельянов

30538. **Хранение зерна — новая отрасль научных знаний. Трисвятский Л.**, Мукомольно-элеват. пром-сть, 1957, № 11, 12—15

30539. **Достижения Китайской Народной Республики в области хранения и переработки зерна. Гинзбург М.**, Мукомольно-элеват. пром-сть, 1957, № 11, 32—33

30540. **Хранение влажного зерна в герметических резервуарах. Оксли, Хайд** (The air-tight-storage of damp grain. Oxley T. A., Hyde Mary B.), Farm Mechanization, 1957, 9, № 102, 473—474 (англ.)

Приведены опыты хранения пшеницы и ячменя с влажностью до 24% в небольших банках и в 3 специально оборудованных стальных сварных бункерах, емк. 10 *т* в условиях полной герметизации. В первые месяцы хранения отмечено появление кисло-сладкого запаха и горького вкуса, остающихся после проветривания и сушки в зерне с влажностью >16—17%. Всхожесть зерна с 23%-ной влажностью через 13 недель снизилась до нуля. Отмечено увеличение содержания растворимого азота и редуцирующих сахаров и уменьшение сахарозы. Найдено, что влажное зерно, хранившееся в этих условиях до 18 месяцев, вполне пригодно для кормления домашней птицы. А. Емельянов

30541. **Основные направления научной работы в области мукомольного производства. Хусид С.**, Мукомольно-элеват. пром-сть, 1957, № 11, 23—24

30542. **О влиянии тонкого помола на качество муки из цельного зерна. Томас, Андерс** (Untersuchung über den Einfluß einer Feinstvermahlung auf die Qualität von Vollkornmehl. Thomas B., Anders E.), Mühle, 1957, 94, № 15, 185—186 (нем.)

Описана мельница «Центрофан», предложенная Шульте для более полного использования составных частей зерна при помоле. Внутри вертикального цилиндрич. кожуха с наждачным покрытием вращается со скоростью 2800 об/мин горизонтально расположенное лопастное колесо. Зазор между лопастями и наждачной поверхностью ~15 *мм*. Возникающие круговой воздушный поток и центробежная сила прижимают зерно к наждачной поверхности и протаскивают его по всему кожуху, раздирая оболочки и эндосперм на мельчайшие частицы. Сверху колеса на том же валу находится другое, меньшее колесо, со спец. крыльями, создающее вихревой поток воздуха снизу вверх, вытягивающий мелкие продукты размола и направляющий их в фильтр или циклон. Крупные частицы зерна подвергаются в кожухе дальнейшему истиранию. Изменяя скорость воздуха, можно получать желаемую тонкость помола. Сравнительные исследования пшеничной и ржаной муки, размолотой обычным разовым помолом и на «Центрофане», показали содержание в опытной муке водорастворимых экстрактивных в-в на 1,7—1,3% больше, чем в контрольной, но кол-во витаминов B_1, B_2, PP и E неизменно выше. Мякиш хлеба из опытной муки немного темнее. Несмотря на интенсивный подвод кислорода при размоле на «Центрофане», изменения запаха и вкуса муки отмечены лишь после $3^1/_2$ месяцев хранения в термостате при 27°. Т-ра муки при выходе из машины ⩽30° Производительность мельницы 10, 20 и 200 *кг/час*. А. Орлов

30543. **Амперометрическое определение фосфора в муке и в крупах. Шишко** (Amperometryczne oznaczanie fosforu w mąkach i kaszach. Szyszko Edmund), Roczn. Państw. Zakl. hig., 1957, 8, № 1, 61—66 (польск.; рез. русск., англ.)

Предложено амперометрич. титрование 0,1 н. $Pb(CH_3COO)_2$, переводя последний в $Pb_3(PO_4)_2$. Сравнительными определениями содержания P в пшеничной и ржаной муке и в крупах (манной, гречневой, овсяной, рисовой, ячменной) этим методом и методами Шела и Войо показано, что он дает более высокие величины содержания P при миним. отклонениях. Наименее точным является колориметрич. метод Шела.

А. Емельянов

30544. **О механизации мукомольного производства. Молинари** (Progrès apportés par la mécanisation dans la mouture des céréales. Molinari Ch.), Inds aliment. et agric., 1957, 74, № 11, 733—740 (франц.)

Краткий историч. очерк развития техники мукомольной пром-сти. А. Е.

30545. **Микробиологическое определение лизина в крахмалсодержащих продуктах. Харада, Камо, Харада, Никуни.** Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1957, 35, № 8, 303—307, 27—28 (японск.; рез. англ.)

Исследовано разрушение лизина (I) белковых в-в риса в различных условиях. Установлена устойчивость I к кислотному гидролизу в присутствии крахмала. При нагревании в нейтр. или щел. р-рах I легко разлагается, особенно в присутствии редуцирующих сахаров. Содержание I в рисе может быть легко и точно определено в гидролизатах риса (по методу

Хорна), без предварительного выделения из него белковых в-в. А. Емельянов

30546. **Соевые бобы. Химия и техническое использование.** Хеннинг (Die Sojabohne. Chemie und technische Verwendung. Hennig H.), Chemiker-Ztg, 1957, 81, № 19, 639—642 (нем.)

Рассмотрен хим. состав соевых бобов. Подробно приведен аминокислотный состав белка сои глицинина в сравнении с аминокислотным составом казеина. Белок сои содержит 9 незаменимых аминокислот. Дана таблица входящих в соевое масло жирных к-т. Соевые бобы применяются как продукт питания, как сырье для получения соевого масла, белка, фосфатидов (лецитина), соевой муки, алкидных смол, глицерина, жирных к-т. Соевый белок с успехом заменяет казеин, идущий на технич. нужды (клей, галалит). Отмечено, что особенно широко соя внедряется в технику и пищевую пром-сть в США, где площадь, занятая под сою, возросла с 0,4 до 7,75 млн. *га*. Библ. 28 назв. Т. Добрынина

30574. **О хлебопекарном достоинстве пшеницы сорта Флоренция × Аврора 2511.** Маппелинк (Etude de la valeur boulangère de la variété du blé Florence × Aurore 2511 provenant du Maroc. Mappelink E. K.), Terre marocaine, 1957, 31, № 335, 298—302 (франц.)

Данные подробного исследования 5 сортов пшеницы с пробными выпечками хлеба. Сорт Флоренция × × Аврора 2511, выращенный в Марокко, дал близкие результаты с 2 североамериканскими сортами пшеницы (твердая озимая 2 и Манитоба 2 северная), а по некоторым показателям оказался лучшим. А. Емельянов

30547. **О хлебопекарном достоинстве пшеницы сорта Флоренция × Аврора 2511.** Грийо (Une étude hollandaise de la valeur boulangère du blé Florence × Aurore 2511. Grillot G.), Terre marocaine, 1957, 31, № 335, 295—297 (франц.)

Краткая характеристика сорта, выведенного Шрибо (Франция) и культивируемого в Марокко. Показатели на альвеографе Шопена: P 113, G 18,1, W 294. А. Емельянов

30549. **Влияние различных жировых веществ на клейковину и хлебопекарное достоинство пшеничной муки.** Скулеруд (Einwirkung verschiedener fettähnlicher Stoffe auf Kleber und Backfähigkeit beim Weizenmehl. Schulerud Arne), Brot und Gebäck, 1957, 11, № 11, 240—243 (нем.)

Добавление к пшеничной муке ненасыщ. жирных к-т изменяет физ. свойства клейковины (К) (короткая, при растяжении рвется); это изменение возрастает с увеличением кол-ва двойных связей и сводится на нет при этерификации карбоксильных групп. При связывании К олеиновой к-ты, соответственно уменьшается ее влажность, при этом содержание сухих в-в (без жира) остается неизменным. Способность К связывать производные ненасыщ. жирных к-т не изменяется от этерификации карбоксильных групп и не распространяется на производные насыщ. жирных к-т. Кол-во синтетич. эфиров жирных к-т, связываемых К, увеличивается с увеличением их йодных чисел (ЙЧ). Эта связь проявляется также и по отношению к естественным жирам: твердые жиры с низким ЙЧ не связываются К. Наибольший объем хлеба получен при добавлении к муке эфиров ненасыщ. высших жирных к-т. Установлена обратная зависимость между объемом выпекаемых хлебных изделий и ЙЧ добавляемых к ним жиров. Жидкие масла оказывают действие, противоположное твердым жирам. Добавление твердого жира с низшими жирными к-тами (кокосовое масло) дало плохие результаты. А. Емельянов

30550. **Влияние количества дрожжей и температуры пшеничного теста на качество выпекаемых из него изделий.** Шульц (Die Beeinflussung der Weizengebäckqualität durch Hefeanteil und Teigtemperatur. Schulz A.), Brot und Gebäck, 1957, 11, № 11, 231—237 (нем.)

Проведены опыты с пшеничной мукой сортового помола с прямым тестоведением при 20—35° на дрожжах (Д), задаваемых в кол-ве 1—10% к весу муки, без добавления и с добавлением сахара (2%) и жира (1%.) Исследовано газообразование при брожении, подъем теста и качество выпеченных изделий (объемный выход, пористость). Установлено, что увеличение газообразования с повышением кол-ва Д и т-ры теста проходит особенно интенсивно при кол-ве Д < 5%, при дальнейшем увеличении Д повышение т-ры с 30 и 35° не увеличивает газообразования и подъема теста. Увеличение кол-ва Д > 7,5% усиливает подъем теста только при < 25°. При холодном тестоведении целесообразно добавлять сахар. Напр., при 5%-ной даче Д и т-ре теста 22° добавляют 2% сахара. Добавление 1% жира увеличивает газоудерживающую способность теста при повышении содержания Д в более высоких т-рах тестоведения. А. Емельянов

30551. **О протеазах муки.** Талер, Закман (Über die Proteasen des Mehles. Thaler H., Sackmann F.), Getreide und Mehl, 1957, 7, № 12, 99—101 (нем.)

Описано измерение активности протеиназ (АП) в пшеничной и ржаной муке и хлебе, основанное на определении остаточного азота (колориметрированием NH_3 после обработки по Кьельдалю) в экстрактах муки (хлеба) после их выдержки в термостате и последующего осаждения нерасщепленных белков трихлоруксусной к-той. Как показали исследования, АП резко возрастает через 8—12 час., причем у пшеничной муки она выше, чем у ржаной. АП установлена в образцах пшеничного и ржаного хлеба, выпеченных при 95° в течение 12 час. А. Емельянов

30552. **Микрокиносъемка пузырьков теста.** Олафо (Cinephotomicrography of batter bubbles. Aulaführung. Stephan H.), Bäcker und Konditor, 1957, 24—25 (англ.)

Описан метод кинематографич. микросъемки роста и движения пузырьков, образующихся в тесте. Полученные результаты иллюстрируются микрофотографиями. К. Мархилевич

30553. **Об однофазном способе приготовления теста.** Штефан (Richtlinien für eine einstufige Sauerteigführung. Stephan H.), Bäcker und Konditor, 1957, 11, № 11, 7—8 (нем.)

См. также РЖХим, 1957, 78712.

30554. **О машинной обработке хлебного теста.** Дозе (Über den heutigen Stand der maschinellen Aufbereitung von Brotteigen. Doose Otto), Brot und Gebäck, 1956, 10, № 11, 225—231 (нем.)

Краткое описание принципов действия машин для обработки теста из ржаной, пшеничной и смешанной муки: делителей, округлителей, раскаток, а также полуавтоматич. и автоматич. линий, выпускаемых фирмами Винклер, Вернер-Пфлейдерер, Дорн, Артофекс. А. Орлов

30555. **Увеличение производительности тестоприготовительных агрегатов непрерывного действия системы ХТР.** Брикман С. М., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 11, 34—35

Описаны изменения, внесенные в конструкцию агрегата ХТР (производительность 15 *т* в сутки) на Рижском макаронно-хлебопекарном з-де. Производительность увеличена до 30—35 *т* в сутки (украинский, ржаной и обдирный хлеб) почти без изменения расхода электроэнергии. А. Емельянов

30556. **О брожении теста в хлебопекарном производстве и при изготовлении сухарей. Одо** (La fermentation panaire dans les pâtes de boulangerie et plus particulièrement dans les pâtes de biscottes. Hodeau J.), Rev. techn. ind. aliment., 1957, 5, № 47, 95-99 (франц.)

Обзор по вопросу физ.-хим. изменений теста. Б. К. Пред. сообщ. см. РЖХим, 1958, 23059

30557. **О механизации хлебопечения. Гине** (Progrès apportés par la mécanisation dans la boulangerie. Guinet M.), Inds aliment. et agric., 1957, 74, № 11, 719—722 (франц.)

Основные процессы приготовления хлеба, определение его качества. А. Емельянов

30558. **Применение электрообогрева в хлебопекарных и кондитерских печах. Зворыкин В. В., Хазин М. П.**, Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 11, 17—20

Рассмотрены результаты испытаний 6-люлечной печи с электрообогревом на Краматорском хлебокомбинате. Установка печей с электрообогревом рекомендована для выпечки хлебобулочных и кондитерских изделий при наличии дешевой электроэнергии. А. Емельянов

30559. **Плетеные булочные изделия из 3—6 жгутов теста. Клевен** (Das Flechten von drei bis acht Teigsträngen. Cleven F.), Brot und Gebäck., 1957, 11, № 11, 245—247 (нем.)

30560. **Влияние различных факторов на хрупкость корки булочек из несдобного теста. Гётше** (Beeinflussung der Rösche bei Brötchen. Göttsche E. A.), Brot und Gebäck, 1957, 11, № 11, 237-240 (нем.)

Хрупкость корки булочек зависит от кол-ва дрожжей, т-ры и консистенции теста. Увеличение дрожжей и т-ры теста, сокращая время созревания последнего, ведет к ухудшению качества корки; время замеса не оказывает такого влияния. Добавление сахара, жира, сухого молока и пекарских порошков изменяет качество корки. Особенно большое значение имеет время выпечки хлебцев. А. Емельянов

30561. **О влиянии способа формовки теста на качество «налэнчовского» хлеба. Яницкий, Янковский, Ставничий** (Wpływ sposobu formowania ciasta na jakość chleba «nałęczowskiego». Janicki Józef, Jankowski Stanisław, Stawniczy Stanisław), Przem. spożywczy, 1956, 10, № 9, 364—368 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Количество хлебов с треснувшей коркой при выпечке из смеси пшеничной (72%-ной) и ржаной (60%-ной) муки (соотношение 1 : 1), так называемого налэнчовского хлеба значительно выше (26—49%) при машинной формовке, чем при ручной (7—8%). Наименьший процент хлеба с трещинами при машинной формовке составлял 18,3 (консистенция теста 153, т-ра 26°), а при ручной с тем же тестом 6,6%. Наибольшее кол-во хлеба с треснувшей коркой (48,6% при машинной и 83% при ручной формовке), получено при консистенции теста 158 и т-ре 31°. А. Е.

30562. **Временные рецептуры на основные хлебные изделия в ПНР и их рентабельности. Конечный** (Tymczasowe receptury piekarnicze na podstawowe gatunki pieczywa i ich rentowność. Konieczny Zenon), Przegl. piekarn. cukiern., 1957, 5, № 9, 6—9 (польск.)

30563. **Потери в весе хлебобулочных изделий при их хранении.**— (Ubytki w pieczywie w czasie przechowywania.—), Przegl. piekarn. cukiern., 1957, 5, № 9, 14—15 (польск.)

Приведена таблица весовых потерь в зависимости от сорта изделия. З. Ф.

30564. **Значение упаковки замороженных хлебопекарных и кондитерских изделий. Мон** (Packaging of frozen bakery goods important. Maughan Merrill O.), Food in Canada, 1957, 17, № 9, 26, 28, 30 (англ.)

Сообщения о целесообразности замораживания пирогов, хлеба, кексов, способах замораживания и оттаивания, применении оберток и упаковочных материалов (алюминиевая фольга, парафинированные бумага и картон, целлофан, полиэтилен). А. Кононов

30565. **Механизация раскладки сухарных ломтей. Махоткин Е. А.**, Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 11, 37—38

Описана раскладочная машина, изготовленная на Люблинском хлебокомбинате, механизирующая раскладку сухарных ломтей на листы. Машина обеспечила почти непрерывный поток произ-ва сухарей от сухарорезательной машины до печи, значительно сократила лом; уменьшилось кол-во занятых рабочих. А. Емельянов

30566. **Печь ФТЛ-2 на 50 люлек. Гречко А. Я.**, Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 11, 35—36

В результате реконструкции печи ФТЛ-2 с 28 на 50 люлек Ленинградский хлебозавод Свердловского р-на выпускает дополнительно 1,8 *т* сухарей в сутки на тех же производственных площадях. Приведена схема реконструированной печи. А. Емельянов

30567. **Сохранение свежести сухарей с помощью соевых препаратов. Тёйфель, Сежиско** (Zur Frischhaltung von Dauergebäck mittels Sojapräparaten. Täufel K., Serzisko R.), Ernährungsforschung, 1957, 2, № 3, 454—459 (нем.)

Проведено опытное хранение сдобных пшеничных сухарей (рецептура: мука, маргарин, сахар в соотношении 3 : 2 : 1), изготовленных без добавления и с добавлением соевого препарата «нурупан» (Н) в кол-ве 5, 20 и 30% или цельной соевой муки (СМ), обработанной для удаления горечи, в кол-ве 20% к весу маргарина. Образцы измельченных сухарей хранили в банках, закрытых целлофаном при 18—20° на свету до 21 недели, систематически проводя органолептич. и хим. исследования. Присутствие Н или СМ в сухарях в зависимости от их кол-ва вызвало увеличение содержания свободных к-т без влияния на их вкусовые качества. При дальнейшем хранении этой зависимости не было. Р-ция на альдегиды — отрицательная. Числа перекисей подтвердили противоокислительное действие Н и СМ. Вкус и запах опытных сухарей оставался свежим в течение 21 недели. А. Емельянов

30568. **Оценка муки для производства бисквитов. Клулоу, Диксон** (New aspects of the evaluation of biscuit flour. Clewlow G., Dixon W.), J. Sci. Food and Agric., 1957, 8, № 9, 541—547 (англ.)

Разработан метод испытания муки для бисквитов. 30 *г* муки и 12 *мл* воды смешивают в небольшой ручной месилке с определенным числом оборотов. Полученное тесто в виде шарика выдерживают 15 мин. под стеклянным колпаком. Затем из 15 *г* теста скатывают шарик и спрессовывают спец. устройством между двумя листами бумаги, смазанными маслом, до толщины 3,5 *мм*, помещают на смазанный металлич. лист и сушат при 105°. Разность между максим. диаметром лепешки и диаметром после сушки названа уд. восстановлением (формы). Разработан также метод определения водопоглотительной способности муки при замесе. Приведены результаты, показывающие, что более слабые сорта муки поглощают меньшее кол-во воды при замесе теста. Бисквитная мука должна иметь уд. восстановление < 18 и водопоглотительную способность $\leqslant 50$. Для получения муки, пригодной для произ-ва бисквитов, рекомендуется применять при помоле SO_2 с паром или при приготовлении теста добавлять $NaHSO_3$ или препараты ферментов. Приведены фотографии приборов. Л. Токарев

30569. О причинах омыления жиров сдобного теста. Шпихер, Тесмер (Über die Ursachen des Seifigwerdens von Mürbteigen. Spicher G., Teßmer E.), Brot und Gebäck, 1957, 11, № 10, 211—214 (нем.)

Появление «мыльного» привкуса в сдобном печенье, особенно при добавлении к тесту кокосового масла, вызывается жирорасщепляющими ферментами и микроорганизмами, вносимыми в тесто с мукой. Для предупреждения подобного рода порчи печенья рекомендовано не применять кокосового жира, пользоваться мукой, хранившейся в надлежащих условиях, держать тесто на холоду, не допуская длительного хранения, соблюдать чистоту на ф-ке. А. Емельянов

30570. Определение некоторых органических кислот в пекарских порошках и в изделиях из взбивного теста методом хроматографии на бумаге. Момтаз эль-Гинди, Друвс (Papierchromatographischer Nachweis einiger organischer Säuren in Backpulvern und Rührkuchen. Momtaz El Gindy M., Drews E.), Brot und Gebäck, 1957, 11, № 11, 244—245 (нем.)

Описано применение круговой хроматографии на бумаге для идентификации лимонной, винной и адипиновой к-т. А. Емельянов

30571. Сравнение методов определения сахара в мучных изделиях.— (Porównanie niektórych metod oznaczania cukru w pieczywie. (Tymczasiwe doniesienie).—), Przegl piekarn., 1957, 5, № 6, 12 (польск.)

Проведено сравнительное определение сахаров методами Бертрана, Хагдорна-Йесена, Луффа-Шорля и Лэйна-Эйнона. Лучшие результаты получены по последнему методу. З. Фабинский

30572. Микробиологическая характеристика кремовых изделий. Смирнова Л. И., Вопр. питания, 1957, 16, № 4, 47—54 (рез. англ.)

Установлено, что в кремах масляном, шарлот и заварном в течение сроков их годности и реализации могут выживать патогенные микроорганизмы. Из испытанных микробов (кишечная и бреславльская палочки, стафилококк, энтерококк, бактерии дизентерии Зонне) только стафилококк размножается в заварном креме. В заварном креме и дрожжевом бульоне размножение стафилококка прекращается при конц-ии сахара в водн. фазе $> 64\%$. В сливочных кремах стафилококк не размножается при обычной конц-ии сахара. В сливочном креме шарлот (по унифицированной рецептуре) даже при массивном обсеменении энтеротоксичным штаммом стафилококка энтеротоксин не образуется. Г. Новоселова

30573. Сахарные сиропы для кондитерского производства. Уодсуэрт (A new approach to the use of liquid sugar. Wadsworth D. V.), Manufact. Confectioner, 1957, 37, № 7, 11—13 (англ.)

Рассматривается возможность расширения применения сахарных сиропов, качество которых повышено, для произ-ва высококачественных изделий. 90% сухого в-ва жидкого сахара составляет сахароза и 10% другие сахара (инвертный сахар, глюкоза, лактоза, кукурузная патока или их смесь). Кристаллич. сахар, полученный из такого сиропа («Multi sugar»), имеет следующие по сравнению с обычным кристаллич. сахаром свойства: более мягкие неровные кристаллы, лучше растворяющиеся в воде, легче измельчается, что делает его пригодным для произ-ва шоколада (непосредственное смешивание с какао-массой), меньший уд. вес и может быть использован для всех видов глазури. В. Никифорова

30574. Приготовление смеси основного сырья карамельно-конфетного производства. Алльюрд (Master batching at Tuxedo. Allured Stanley), Manufact. Confectioner, 1957, 37, № 6, 29, 31 (англ.)

Основная смесь, содержащая 60 вес. ч. сахара и 40 вес. ч. кукурузной патоки с добавлением буферных в-в, используется для произ-ва карамели, нуги, сбивных, крахмальных и желейных конфет. После растворения компонентов смеси (дозировка сахара и патоки при помощи счетчика) при 160° и анализа смеси на содержание редуцирующих в-в и цветность, ее перекачивают в резервуар, где поддерживается т-ра 125° (электрич. обогрев). Готовую смесь перекачивают в отделения, где к ней добавляют необходимое по рецептуре кол-во сахара и патоки. Добавление буферных в-в необходимо для регулирования инверсии сахарозы и цветности. В. Никифорова

30575. Способ получения карамели с блестящей поверхностью. Ричмонд (How to make satin finish hard candies. Richmond Walter), Manufact. Confectioner, 1957, 37, № 10, 21—22 (англ.)

Рассматриваются факторы, оказывающие влияние на блеск карамели: продолжительность вытягивания карамельной массы, т-ра карамельной массы и начинки, скорость охлаждения карамели и т-ра дисков и валков формующей машины. Описан способ получения тянутой карамели с блестящей поверхностью. В случае произ-ва карамели с небольшим кол-вом начинки, 10—15% карамельной массы, растянутой 12—14 раз, используют в качестве рубашки, которой покрывают остальную массу. При получении карамели с большим кол-вом начинки, всю массу вытягивают до получения наибольшего блеска. В. Никифорова

30576. К вопросу о продуктах изменения сахаров и о их влиянии на свойства карамельной массы. Соколовский А. Л., Никифорова В. Н., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 8, 1261—1263

Установлено, что продукты изменения сахаров в процессе варки карамельной массы содержат в основном ангидриды и продукты реверсии и незначительные кол-ва оксиметилфурфурола, красящих и гуминовых в-в. Продукты реверсии способствуют сохранению карамелью аморфного состояния. Оксиметилфурфурол и гуминовые в-ва повышают цветность и гигроскопичность карамели. Присутствие фруктозы нежелательно, так как она легко образует гигроскопич. продукты. Г. Новоселова

30577. Пути повышения качества карамели. Крамер (Thwarting bungles when batching. Cramer A. B.), Food Engng, 1954, 26, № 12, 87—89, 156 (англ.)

30578. Ферментация бобов какао. Пиньейру-да-Фонсека (A propos de la fermentation du cacao. Pinheiro da Fonseca J.), Rev. techn. ind. aliment., 1957, 5, № 47, 74, 75, 77, 157 (франц.)

Цель ферментации — освободить эфирные масла, придающие какао характерные аромат и вкус. При этом в сладкой пульпе, облекающей бобы, развивается микроскопич. грибок, открытый Прайером и названный «*Saccharomices theobromoe*». Ферментация бобов какао сорта Креол длится до двух суток, Форастеро ферментируют 5—9 суток. Ферментацию проводят в спец. ящиках. Приведен состав свежих и ферментированных бобов и потери составных частей. Б. Кафка

30579. Исследования бобов какао Катонго. Шпон (Untersuchungen von Kakaobohnen der CATONGO—Art im Holländischen Königlichen Tropen — Institut. Spoon Ir. W.), Zucker- und Süsswaren-Wirtsch., 1957, 10, № 20, 808—810 (нем.)

Катонго или «белое какао» — вид бобов какао из штата Байя (Бразилия). От бобов Байя этот сорт отличается желтовато-коричневым цветом оболочки и светло-желтым цветом семядолей; они крупнее бобов Байя, менее горькие и маловяжущие, йодное число их жира немного выше, кислотность ниже, содержат до 59% жира в сухом в-ве. Б. Кафка

30580. Исследование электрофизических свойств бобов какао, арахиса и миндаля. Птушкин А. Т.,

Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 10, 65—78

Изучена зависимость электрофизич. параметров бобов какао, арахиса и миндаля от частоты тока, влажности и т-ры. Выведены ф-лы для вычисления длительности обжарки в зависимости от частоты тока и напряженности поля и для определения частоты тока и напряженности поля по заданной длительности обжарки. Г. Н.

30581. **О влиянии фосфатидов на процессы структурообразования в шоколадных массах.** Кузнецова Л. С., Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 10, 59—64

Изучено разжижающее действие фосфатидных концентратов (ФК) при добавлении в виде разогретой смеси с маслом какао в соотношении 1 : 1 в нагретые до 40° шоколадные массы, содержащие 0,52—0,57% влаги, 52,2—60,4% сахара, 23—32,5% жира. Оптимальная конц-ия подсолнечного ФК 0,2—0,45% от веса шоколадной массы. Оптимальная конц-ия соевого ФК 0,2—0,4%. Наиболее сильный разжижитель — сухой ФК в конц-ии 0,1—0,25%, содержащий 90% фосфатидов и 0,1% влаги. Введение любого ФК не ухудшает запаха и вида шоколадной массы. Установлено, что пластич. прочность отражает изменения, происходящие в структуре шоколадных масс при добавлении разжижителей. Для ее измерения пригоден метод конич. пластометра. Г. Новоселова

30582. **Структурно-механические свойства шоколадных продуктов.** Кузнецова Л. С., Соколовский А. Л., Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 10, 4—23

Изучено влияние обработки шоколадных масс на их структурно-механич. свойства. Для изучения этих свойств наиболее пригоден крутильный прибор с коаксиальными цилиндрами. Наиболее важные характеристики шоколадных продуктов — вязкость и практич. предел текучести или предел прочности и пластич. прочность. Рекомендуется применение вискозиметра Воларовича с уменьшенным зазором. Конич. пластометр удобен для определения пластич. прочности масс с низким содержанием масла какао. Г. Новоселова

30583. **Реологические свойства шоколадной массы.** Хейсс, Бартуш (Über die rheologischen Eigenschaften von dunklen Schokolade-Massen. Heiss R., Bartusch W.), Rev. internat. chocolat., 1957, 12, № 8, 302 (нем.), 307—311 (франц.), 312—316 (англ.); № 9, 350—354 (нем.), 355—358 (франц.), 359—362 (англ.)

См. также РЖХим, 1957, 49959.

30584. **Изучение состава налета, образующегося при жировом седении шоколада.** Цербулис, Клей, Мак (The composition of bloom fat in chocolate. Cerbulis J., Clay C., Mack C. H.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 11, 533—537 (англ.)

Установлено, что тип корпусов глазированных шоколадом конфет не влияет на жирнокислотный состав жира налета, образующегося на поверхности глазури, но влияет на скорость поседения. Опровергнута теория, объясняющая седение миграцией жира, содержащегося в глазированных орехах, к поверхности глазури. Жир налета, образующегося при жировом седении шоколада, содержал меньшее кол-во ненасыщ. жирных к-т и большее кол-во насыщ. жирных к-т, чем жир глазури. Гидроксилсодержащие продукты окисления жиров шоколада не обнаружены в мигрировавшем жире. Г. Новоселова

30585. **Применение метода седиментационного анализа в контроле шоколадного производства.** Соколовский А. Л., Кузнецова Л. С., Пуховская Е. И., Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 10, 50—58

Методом седиментационного анализа Н. А. Фигуровского изучено изменение дисперсности шоколадных масс в процессе вальцевания и обработки в отделочной машине, а также готового шоколада, изготовленного на разных ф-ках. Установлена необходимость повышения степени измельчения масс и готового шоколада путем внедрения нового оборудования и улучшения контроля произ-ва. Г. Н.

30586. **Определение сахаров в шоколаде.** Борги (La determinazione degli zuccheri nei cioccolati. Borghi Mario), Dolciaria internaz., 1957, 7, № 5, 89—92 (итал.)

Обсуждены результаты, полученные Раймондоли параллельным определением сахарозы и лактозы методами Потра — Эшмана (с применением комплексона III), Люфф — Схорла и видоизмененным (дефекацию шоколада производили по Карре и вместо протеолитич. применили кислотный гидролиз) методом Борги. Для лактозы лучшие результаты были получены первым, а для сахарозы последним методом. А. Марин

30587. **Изучение структуры молочной крошки.** Сондерс (A study of the strukture of milk crumb. Saunders James), J. Sci. Food and Agric., 1956, 7, № 5, 349—354 (англ.)

На обезжиренном материале изучено влияние вакуум-сушки ингредиентов молочно-шоколадной крошки (полуфабрикат для произ-ва молочного шоколада, содержащий сухое молоко, сахарозу и тертое какао) на поглощение ею воды. В результате сушки смеси сахарозы с обезжиренным сухим молоком образуется комплекс, отличающийся бо́льшим сродством к парам воды, чем исходные ингредиенты. Образование такого комплекса не влияет на вкусовые свойства и вязкость молочного шоколада. Установлено отсутствие взаимодействия с участием гидрофильных групп между молоком и тертым какао в процессе произ-ва крошки. Б. Хавкина

30588. **Шоколадная фабрика Пюпье в Сент-Этьенне.** Муше (Chocolat Pupier Saint-Etienne. Mouchet R.), Rev. techn. ind. aliment., 1957, 5, № 47, 57—73 (франц.)

Описано произ-во шоколада на одной из крупных шоколадных ф-к Франции с краткой характеристикой применяемого оборудования и методов контроля сырья, полуфабрикатов и технологич. процессов. Приведено 39 фотографий оборудования. Б. Кафка

30589. **Способы изготовления кондитерских изделий XXV, XXVI.** Донк (Handleiding bij de fabricage van suikerwerk XXV. Donk A. B.), Cacao, chocolade, suikerwerken, 1957, 25, № 7, 268—269; № 8, 308—310 (гол.)

Для изготовления нуги рекомендуется добавление яичного белка в виде препарата Hyfoama. На сбивальной машине при 130° (для твердой нуги) или 126° (для мягкой нуги) смешивают 7,5 *кг* сахара, 2,5 *л* воды и 8,75 *кг* глюкозы и к уваренной смеси медленно добавляют сбитые 100 *г* препарата с 800 *мл* воды и 1 *кг* сахарного песка и 4 *кг* миндаля; для уменьшения липкости рекомендуется добавление 2—6% пальмоядрового масла, что облегчает резку нуги и очистку варочного аппарата. Для улучшения вкуса арахиса орехи погружают на несколько мин. в кипящую воду, после обтекания снимают кожицу и нагревают при 180 и 200° в арахисовом масле. Часть XXIV см. РЖХим, 1957, 78718. К. Герцфельд

30590. **Процессы студнеобразования конфетных фруктовых масс.** Соколовский А. Л., Кузнецова Л. С., Тр. Моск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 10, 79—95

Установлено, что оптимальная пластич. прочность конфетных студней (измеренная конич. пластометром) 2.10^4—3.10^4 *дн/см²*. Прочность их зависит от соотношения сахара, пюре, влажности, pH и кол-ва лактата натрия (I). Оптимальная влажность масс из хорошо желирующего абрикосового пюре 22—24%, из плохо желирующего 15—16%. Нормальное качество конфетных студней обеспечивается соотношением кол-в абрикосового (или хорошо желирующего сливового) и яблочного пюре 7:3. Оптимальная прочность студня достигается при pH ~ 3,36 и влажности 22—24%. Введение I позволяет увеличить кол-во яблочного пюре, применять плохо желирующее абрикосовое пюре и снизить содержание редуцирующих сахаров. Г. Новоселова

30591. **Обжарка ореховых ядер комбинированным способом с применением токов высокой частоты. Жуховицкий Б. Я., Птушкин А. Т.**, Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 11, 20—23

Установлены возможность сушки и обжарки миндаля, арахиса, индийского ореха «кэшью» и кунжута токами высокой частоты от генератора, применяемого при обжарке бобов какао, и режимы обжарки с предварительным радиационным нагревом ядра. А. Емельянов

30592. **Проблема повышения однородности партии плодов после сбора с целью получения однородных по степени зрелости товарных партий. Применение к бананам. Техника последовательности операций.** Цалпатурос (Le probleme de l'homogénéisation artificielle des fruits après leur cueillette en vue de leur commercia lisation. Applications à la banane. Techniques des alternances des traitements. Tsalpatouros Alexandre), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 12, 1024—1027 (англ.)

Высказывается подтвержденное на практике соображение, что при отсутствии внешних термич. воздействий, при хранении увеличивается однородность степени зрелости плодов партии бананов, так как более зрелые плоды обладают большой энергией дыхания и, выделяя большее кол-во тепла, сообщают его менее зрелым плодам, интенсивность дыхания которых при этом увеличивается и процесс их созревания ускоряется. Напротив, более зрелые плоды, отдавая свое тепло, охлаждаются, и их процесс дыхания замедляется. Приведены графики дыхания и выделения тепла плодами. Т. Сабурова

30593. **Микроскопирование пищевых продуктов. 21. Апельсины, лимоны, виноград, бананы. 22. Инжир, финики, ананасы. Эссекс, Шелтон** (Food microscopy... 21. Fruits: orange, lemon, grape, banana. 22. Fruits: fig, date, pineapple. Essex C. D., Shelton J. H.), Food, 1957, 26, № 312, 358—360; № 313, 400—402 (англ.)

Анатомическое и морфологич. описание и микрофотографии строения. Сообщение 20 см. РЖХим, 1958, 26838. Т. Сабурова

30594. **Определение степени зрелости столовых сортов винограда. Ламазу-Бетбедер, Пеш** (Observations sur la maturité d'un raisin de table. Lamazou-Betbeder, M-lle, Pech, M-me), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1957, E6, № 3, 293—299 (франц.)

Изучена возможность определения оптимальной зрелости при снятии урожая столовых сортов винограда. Опыты проводили с виноградом сорта Шасла золотой Муассак. Показано, что для данного сорта оптимальная потребительская зрелость наступает на 10—15 дней раньше технич. зрелости и характеризуется отношением кол-ва сахара к кол-ву к-ты, равным 25. Для технич. зрелости оптимальное отношение равно 35. Опыты в течение 2 сезонов при разных условиях погоды подтвердили полученные результаты. Т. Сабурова

30595. **Содержание и сохранность марганца в овощах на различных этапах их кулинарной обработки. Зайцев А. Н.**, Вопр. питания, 1957, 16, № 6, 61—65 (рез. англ.)

Содержание Mn (необходимого для нормальной жизнедеятельности живого организма) в овощах определяли колориметрически (в золе) по окрашенному иону MnO_4^-, окисляя Mn^{2+} персульфатом аммония в кислой среде в присутствии Ag^+. В свекле найдено 0,6 *мг* % Mn, в моркови 0,211 *мг* %, в картофеле 0,127 *мг* %. При кулинарной обработке картофеля (кроме вареного в кожуре) и овощей общее кол-во минер. в-в снижается на ≤56%, а содержание Mn на 0—29%; содержание Mn в готовых блюдах мало отличается от содержания его в сырье. Г. Новоселова

30596. **Биохимические превращения плодов и овощей при переработке. Марх** (Kilka uwag o przemianach biochemicznych owoców i warzyw w przetwórstwie konserwowym. March A. F.), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 8, 325—327 (польск.)

Перевод с русск. см. РЖХим, 1954, 18425. З. Фабинский

30597. **Некоторые указания по хранению овощей. Хенкель** (Einige Hinweise zur Einlagerung von Gemüse. Henkel A.), Mitschurinbewegung, 1957, 6, № 21, 979—982 (нем.)

Изложены основные правила закладки овощей на зимнее хранение: снятие урожая в сухую погоду и в надлежащей стадии зрелости, тщательная предварительная сортировка овощей по качеству, осторожная погрузка и транспортирование, исключающие механич. повреждения. Описаны способы хранения овощей в буртах, подвалах, траншеях, на чердаках (лук). Т. Сабурова

30598. **Загнивание плодов и условия хранения на складах. Моро** (Pourriture des fruits et conditions d'entreposage. Moreau Claude), Fruits, 1957, 12, № 4-5, 177—183 (франц.)

Установлено, что на картофеле развитие мицелия плесневых грибов начинается при 10° и достигает максимума при 24°. На апельсинах в первые 3 дня при ≤ 32° — 32,5° мицелий не развивается. При 11° через 1 месяц было повреждено 2,7% апельсинов, при 8—9° — 1,9%, при 3° лишь 0,2%. По истечении 2 месяцев кол-во поврежденных плодов возросло с сохранением той же корреляции между процентом поврежденных плодов и т-рой хранения. Рекомендуется обертывание плодов бумагой, а также их обработка борорганич. комплексом (альботен Е). Большое значение имеет вентиляция. Для дезинфекции помещений пригоден 5%-ный водн. р-р лаурилдиметилкарбэтоксиметиламмония из расчета 5 *мл* р-ра на 1 *м³* воздуха. Применяют также 80%-ный водн. р-р альботена в кол-ве 0,25 *мл/м³*. С. Матвеев

30599. **Холодильное хранение. Илдис, д'Эрсю** (Comportement de certaines variétés d'oignons en entrepôt frigorifique. Ildis P., d'Ersu A.-P.), Rev. gén. froid, 1957, 34, № 10, 1075—1078 (франц.)

Описаны опыты хранения 12 сортов репчатого лука в течение 7 месяцев (август — март) при 2—3° и относительной влажности воздуха 70%. Выделены 4 сорта, наиболее стойкие при хранении при наименьшей потере веса. Т. Сабурова

30600. **Опыты холодильного хранения лука сорта Желтый Валенсианский в зависимости от района произрастания и срока закладки на хранение (сезон 1953—54 и 1954—55 гг.). Ильдис, Уарзази, д'Эрсю** (Essais sur la conservation de l'oignon jaune de Valence en entrepôt frigorifique en fonction de l'origine et de la date d'entreposage (campagnes

1953—54 et 1954—55). Ildis P., Ouarzazi N., Mme, d'Ersu A. P.), Rev. gén. froid, 1957, 34, № 9, 909—925 (франц.)

Лук из пяти разных районов хранили с октября по апрель при 2° и относительной влажности воздуха 75%, периодически проверяя его качество непосредственно после изъятия из холодильной камеры и через 7—14 дней хранения при комнатной т-ре. Лежкость лука зависит от первоначального состояния лука и степени его зараженности микроорганизмами, вызывающими его порчу. Рекомендуется перед закладкой на хранение лук подсушивать, однако поздняя закладка его на холодильное хранение стимулирует все физиологич. процессы и увеличивает бактериальную обсемененность луковиц. Т. Сабурова

30601. **Влияние степени зрелости и температуры хранения на качество замороженного зеленого горошка. Дитрик, Линдкуист, Богс** (Effect of maturity and storage temperature on quality of frozen peas. Dietrich W. C., Lindquist F. E., Boggs Mildred M.), Food Technol., 1957, 11, № 10, 485—487 (англ.)

В течение двух сезонов изучен процесс изменения качества при хранении замороженного зеленого горошка сорта Томас Лакстон, собранного в трех различных стадиях зрелости. Степень зрелости горошка определяли тендерометром. Опытные образцы хранили до 69 недель при —34, —23, —18, —12°. Скорость разрушения аскорбиновой к-ты пропорциональна т-ре хранения горошка. Незрелый мелкий горошек сохраняется хуже и быстрее приобретает неприятный привкус, чем более зрелый и крупный. Т. Сабурова

30602. **Порча огурцов во время хранения при обыкновенной и пониженной температуре. Икс, Моррис** (Deterioration of cucumbers at chilling and nonchilling temperatures. Eaks Irving L., Morris Leonard' L.), Proc. Amer. Soc. Hortic. Sci., 1957, 69, 388—399 (англ.)

Изучена зависимость между т-рой и возможной длительностью хранения свежих огурцов. Опытные образцы хранили при т-ре от 0° до 30°. Оптимальная т-ра хранения огурцов 10—13°. При > 13° скорость порчи огурцов пропорциональна т-ре хранения. При т-ре от 0° до 10° огурцы портятся тем скорее, чем ниже т-ра. Скорость порчи огурцов возрастает при перенесении огурцов, хранившихся при пониженной т-ре, в помещение с т-рой 25°. Т. Сабурова

30603. **Изменение плодов цитрусовых при холодильном хранении. Ильдис** (Comportement des agrumes dans l'entreposage frigorifique. Ildis P.), Fruits, 1957, 12, № 4-5, 163—176 (франц.)

Обзор. Библ. 71 назв. С. М.

30604. **Как сохранить свежий виноград. Добровольский М. П.** (Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей, 1957, № 5, 38—39 (молд.); Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1957, № 5, 38—39

Усовершенствован способ хранения винограда в бочках, хорошо высушенных на солнце и покрытых парафином. Грозди винограда укладывают в бочку, пересыпая их просушенными пробковыми опилками. После упаковки в бочку вводят 0,05—0,08 *г* SO_2 на 1 *см*³ емкости и, закрыв отверстие, заливают его парафином. Особенно хорошо сохраняется виноград при обработке расплавленным парафином или воском с последующим хранением на стеллажах в темноте при измеренных т-ре и влажности. Перед употреблением грозди обрабатывают паром для удаления покрытия. Г. Новоселова

30605. **Бескислородное хранение винограда. Нечаев Л. Н.**, Бюл. научно-технич. информ. Н.-и. ин-та виноградарства и виноделия, 1957, № 3, 49—53

Установлено, что для жизнедеятельности плесеней и дрожжей, повреждающих виноград при хранении, решающее значение имеет состав атмосферы виноградохранилища и особенно содержание O_2. Интенсивность дыхания и гидролиза тканей ягод зависит от т-ры, приближаясь к 0 при +1°. Бескислородный режим ягод винограда при повышенных т-рах вызывает гликолиз. При предварительном охлаждении и последующем хранении при ⩽ 14° виноград хорошо сохраняется в бескислородных условиях. Г. Новоселова

30606. **Влияние содержания в окружающей атмосфере углекислого газа и кислорода на хранение груш сорта Анжу. Хансен** (Reactions of Anjou pears to carbon dioxide and oxygen content of the storage atmosphere. Hansen Elmer), Proc. Amer. Soc. Hortic. Sci., 1957, 69, 110—115 (англ.)

Образцы груш сорта Анжу, полученные из разных районов, хранили при т-ре от —0,5° до —1° в течение 223 дней с последующим дозреванием плодов при 20—21° в течение 7 дней, после чего проверяли качество и состояние плодов. При содержании в атмосфере ⩾ 5% CO_2 в грушах развивается внутреннее побурение. При пониженном содержании O_2 внутреннего побурения плодов не наблюдается. Дозревание груш замедляется при содержании в атмосфере > 5% CO_2 и < 5% O_2. Повышение содержания в атмосфере CO_2 и понижение содержания O_2 загара груш не вызывает. Т. Сабурова

30607. **Сохранение натурального цвета плодов литчжи при холодильном хранении. Мукерджи** (Preservation of natural colour in litchies under cold storage. Mukerjee P. K.), Sci. and Culture, 1957, 23, № 2, 101—103 (англ.)

Даже при холодильном хранении цвет плодов литчжи сохраняется ⩽ 48 час. При хранении в полиэтиленовых пакетах с мелконарезанной бумагой или ватой (для поглощения влаги) при 4° литчжи сохраняет цвет в течение 4 недель, причем вес снижается только на 4,5%, содержание сахара с 18,3 до 17,0%, а кислотность с 4,6 до 1,3 (в *мл* 0,1 н. NaOH на 5 *г* пульпы). Г. Новоселова

30608. **Хранение арахиса в условиях тропического климата. I. Влияние продолжительности хранения на арахис в скорлупе и без скорлупы. Дьюрден, Катлер** (The storage of groundnuts under tropical conditions. I. The effects of prolonged storage on undecorticated and decorticated groundnuts. Duerden J. C., Cutler J. R.), J. Sci. Food and Agric., 1957, 8, № 10, 600—604 (англ.)

Изучено снижение веса и качества арахиса, хранившегося в течение 16 месяцев в мешках на складах Северной Нигерии. При хранении неочищ. арахиса и очищ. вручную и механич. способом потери веса, повреждение насекомыми — вредителями, изменение влажности и изменение содержания жира было почти одинаково. Кислотность жира при хранении очищ. арахиса увеличивается в несколько раз быстрее, чем при хранении арахиса в скорлупе. Т. Сабурова

30609. **Влияние азотных удобрений на урожай, качество и консервирование различных плодов. Брауэр, Шмитт** (Über den Einfluß der Stickstoffdüngung auf Ertrag, Güte und Konservierfähigkeit verschiedener Früchte. Brauer A., Schmitt L.), Landwirtsch. Forsch., 1957, 10, № 2, 124—133 (нем.; рез. англ., франц.)

Изучено влияние азотных удобрений на урожайность, качество и консервирование смородины, крыжовника, ревеня и томатов. М. Мяздрикова

30610. **Овощи для консервирования. 11, 12, 13. Харди** (Vegetables for the cannery. Hardy Eric),

Canning and Packing, 1956, **26**, № 310, 5; № 311, 5, № 312, 5 (англ.)

11. Сахарная кукуруза. Краткое описание общепринятой технологии консервирования сахарной кукурузы цельными зернами, дробленой кукурузы, в виде мелких початков, кукурузных зерен под острым томатным соусом в смеси с другими овощами.

12. Капуста квашеная белокочанная и цветная. Краткое описание обычной технологии произ-ва квашеной белокочанной шинкованной пастеризованной капусты. Содержание соли $\leqslant$2,5—3%. Цветную капусту после удаления листьев закладывают в бочки и заливают рассолом, содержащим 16% соли, после чего из нее готовят пастеризованные маринады. Цветная капуста содержит 2—4% белка, 70 м. е. витамина A; 170 *μг* витамина B_1; 130 *гμ* B_2; аскорбиновой к-ты 75 *μг*/100 *г*.

13. Бататы; овощные смеси. Очищ. мелкие бататы консервируют в целом виде или в виде протертого пюре. Перечислены сорта бататов, наиболее подходящие для консервирования: Нанси. Золотая кожица, Тыквенный и др. Клубни Ямса (Dioascorea), культивируемого в Китае, Японии и Вест-Индии, более бедны крахмалом, чем картофель. Кратко описывается технология консервирования овощных смесей (гарниров), в состав которых могут входить в различных комбинациях молодая свекольная ботва, листья одуванчика, морковь, сельдерей, лук, овощной горошек. Сообщение 10 см. РЖХим, 1958, 26843. Т. Сабурова

30611. Влияние размера банки и соотношения количества заливочной жидкости и огурцов на процесс пастеризации маринадов. Николас, Пфлаг, Костилов (Effects of jar size, liquor, and product-to-liquor ratio on heating characteristics of fresh-packed pickle products. Nicholas R. C., Pflug I. J., Costilow R. N.), Food Technol., 1957, **11**, № 10, 488—490 (англ.)

Опыты со свежими огурцами, нарезанными кружками или дольками и залитыми маринадом, содержащим 1,4 уксусной к-ты и 5,0% NaCl, или сиропом, содержащим 50% сахарозы, показали, что скорость нагревания продукта в стеклянных банках зависит в основном не от размера банки, а от ее формы и от отношения поверхности к объему. При уменьшении кол-ва заливочной жидкости скорость нагревания почти не изменяется, но стерилизующий эффект нагревания уменьшается. При всех прочих равных условиях прогревание огурцов в сахарном сиропе протекает медленнее, чем в маринаде. Т. Сабурова

30612. Хроматографическое определение свинца в консервах из томатов. Пиллери (La cromatografia su carta e la ricerca del piombo nella conserva di pomodoro. Pilleri Rosanna), Rassegna chim., 1957, 9, № 3, 14 (итал.)

Разработан метод определения Pb при помощи хроматографии на бумаге с использованием цветной р-ции Pb с родизонатом натрия. Метод позволяет определять до 0,04% Pb, а при предварительном озолении до 0,008%. Г. Новоселова

30613. О пригодности различных сортов конских бобов для консервирования. Диккинсон, Найт, Рис (Varieties of broad beans suitable for canning. Dickinson D., Knight M., Rees D. I.), Chemistry and Industry, 1957, № 46, 1503 (англ.)

При консервировании конских бобов происходит нежелательное изменение их цвета, обусловленное частичным превращением лейкоантоцианов в антоцианы и темноокрашенные продукты полимеризации. Предложена следующая проба: 2—3 боба экстрагируют 50 *мл* метанола при кипячении на водяной бане, доводят объем до ~2 *мл*. К 1 *мл* экстракта добавляют 10 *мл* р-ра конц. HCl в *н*-бутаноле (объемн. ч. 5 : 95). Смесь нагревают в закупоренной пробирке на кипящей водяной бане в течение 40 мин. При появлении красного цвета, указывающего на присутствие лейкоантоцианов, бобы признаются непригодными для консервирования. А. Емельянов

30614. Обнаружение примеси яблочного пюре к различным плодоягодным изделиям методом оптической поляризации. Чая (Polarisationsoptischer Nachweis von Apfelmark in den Zubereitungen verschiedener Früchte. Czaja Alphons Th.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und- Forsch., 1957, **106**, № 4, 262—271 (нем.)

Разработана методика микроскопич. определения примеси яблочного пюре к другим плодоягодным пюре. Тонкий мазок пюре рассматривают в поляризованном свете. Клетки плодовой мякоти яблок легко обнаруживаются при добавлении яблочного пюре к пюре из ананаса, айвы, абрикосов, груши, земляники. Т. Сабурова

30615. Объективные методы оценки цвета и консистенции пюре из персиков. Вильсон, Мойер, Робинсон, Ханд (Objective evaluation of color and consistency in peach puree. Wilson D. E., Moyer J. C., Robinson W. B., Hand D. B.), Food Technol., 1957, **11**, № 9, 479—482 (англ.)

В течение двух сезонов на многочисленных образцах изучена возможность применения объективных методов определения окраски и консистенции персикового пюре. Надежные результаты, хорошо согласующиеся с органолептич. оценкой, дает определение цветности пюре колориметром Хантера и определение консистенции вискозиметром Брукфильда и консистометром Бостуика. Т. Сабурова

30616. Новое оборудование для консервирования персиков. Хейвигхорст (New machines and techniques cut fruit loss, raise quality. Havighorst C. R.), Food Engng, 1956, **28**, № 5, 52—53, 100 (англ.)

Описана машина для удаления косточек из персиков. Персики вручную помещают в ячейку машины, в которой они разрезаются пополам вдоль бороздки, затем половинки персиков плотно захватываются резиновыми пальцами и вращательным движением поворачиваются в противоположных направлениях. Косточка при этом отрывается от мякоти и выпадает. Производительность машины 48—60 персиков в 1 мин. Очистка персиков от кожицы производится на движущемся сетчатом транспортере, на котором половинки персиков повернуты чашечками вниз. Р-р щелочи, поступающий сверху, омывает кожицу персиков, после чего персики обрабатывают паром и чистой водой. Эти методы обработки значительно снижают кол-во отходов при очистке персиков и удалении косточек. Т. Сабурова

30617. Изучение состава и свойства ягод черной смородины. Богданский, Залевский, Богданская (Studium nad zawartością kwasu 1-askorbinowego barwą i niektórymi innymi składnikami i cechami odmian czarnej porzeczki (Ribes nigrum). Bogdański K., Zalewski W., Bogdańska H.), Boczn. nauk rolniczych, 1956, **A73**, № 1, 123—143 (польск.; рез. русск., англ.)

Изучена пригодность для переработки 9 сортов черной смородины. Кислотность ягод 537—669 *м-экв.*, содержание пектиновых в-в 0,69—3,15%, аскорбиновой к-ты 168,7 *мг%* (243,8—106,6 *мг%*), толщина кожицы 9—30 μ, кутикулы 4—16 μ, прочность прикрепления ягод 174—236 *дн*. Г. Н.

30618. Вишня в сиропе. Херст (Maraschino cherries made faster, easier in barrels. Hurst Hoyt), Food Packer, 1957, 38, № 6, 14 (англ.)

Разработан ускоренный способ приготовления ви-

шен в сиропе. С помощью металлич. трубы из бочек с вишнями отсасывают р-р, которым они залиты, содержащий 1,5% SO_2 (в качестве консерванта) и 6,3 *кг* извести (для отбеливания) на 100 *кг* воды. Затем в бочки вводят сжатый воздух под небольшим давлением и промывают вишни водой при непрерывной циркуляции воздуха. После полного удаления SO_2 (через 6 час.) воду отсасывают и вишни заливают при перемешивании сахарным сиропом, содержащим краситель. Быстрое удаление SO_2 открывает поры вишен и облегчает поглощение красителя и сахара. Добавление 0,1% бензоата Na маскирует привкус SO_2 и повышает стойкость вишни. В. Никифорова

30619. **Организация бактериологического контроля переработки плодов и овощей.** **Жендовская** (Badania nad porównaniem i ustaleniem metod kontroli mikrobiologicznej w przemyśle owocowo-warzywnym. Rzędowska Halina), Prace inst. i lab. badawcz, przem. roln. i spożywcz., 1956, 6, № 3, 1—21 (польск.; рез. русск., англ.) Przem. spożywczy, 1957, 11, № 10, 449 (польск.)

При сравнительном изучении методов для производственного пофазного контроля наиболее пригодным признан метод мазка 0,05 *мл* на 4 *см*² предметного стекла. В одном препарате определяют кол-во бактерий, дрожжевых клеток, спор и нитей мицелия. Редуктазная проба мало чувствительна при исследовании зеленого горошка и томатной пульпы, а также воды. Для более точного бактериологич. анализа следует применять чашечный метод, причем при исследовании зеленого горошка наиболее пригоден в качестве среды экстракт из горошка, при исследовании томатных продуктов наиболее пригодны агар и среда Камерона, а при исследовании консервов (менее обсемененных) более чувствительна среда с агаром, чем жидкие среды. Г. Новоселова

30620. **Сушка плодов методом вакуум-сублимации.** **Джэксон, Риктер, Чичестер** (Freeze-drying of friut. Jackson S., Rickter Suzanne L., Chichester C. O.), Food Technol., 1957, 11, № 9, 468—470 (англ.)

Изучено влияние способа нагревания на скорость сушки плодов методом вакуум-сублимации. Зрелые, очищ. от кожицы, замороженные половинки персиков сушили в вакуум-сушилке до влажности 5%, применяя следующие способы нагревания: ВЧ-ток, ИК-облучение, контактное нагревание между двумя нагретыми поверхностями (т-ра поверхностей 40°). нагревание персиков на нагретой поверхности. Скорость сушки персиков убывает в указанной последовательности (от нагревания током высокой частоты к сушке на нагретой поверхности). В первом случае продолжительность сушки в несколько раз меньше, чем в последнем. Скорость сушки ИК-лучами такая же, как при нагревании между двумя поверхностями. Считается, что наиболее перспективен метод сушки вакуум-сублимацией под действием ВЧ-тока. Т. Сабурова

30621. **Порошок из свежих яблок для детского питания.** **Бурштейн Л. М.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 12, 13—15

Разработана схема и технология произ-ва. Яблоки съемной зрелости с кислотностью ⩽1,0% замачивают, моют, очищают от семенной коробки, режут на кусочки толщиной 3—4 *мм*, сушат на ситах из нержавеющей стали при 65—70° до влажности 3—3,5%, выдерживают 40 мин. (в закрытом ларе, обитом нержавеющей сталью) для охлаждения и выравнивания влажности, измельчают на микромельнице, просеивают через шелковое сито № 19, расфасовывают в герметич. тару и хранят при влажности воздуха ⩽70%. Порошок рекомендован в виде добавки к рисовой и пшеничной муке и для изготовления суфле, гурьевской каши и киселя. При добавлении воды порошок легко восстанавливается и полностью сохраняет все питательные в-ва и желирующую способность. Г. Новоселова

30622. **Электромагнитный сепаратор-трясун.** **Насакин Т. Н., Франковская В. Г.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 11, 32—33

Описан электромагнитный сепаратор-трясун производительностью 2,5 *т* картофеля в смену, изготовленный на Севском овощесушильном з-де. Г. Н.

30623. **Новый вид томатопродуктов — томатный порошок.** **Кривунь П. И.**, Сб. научн. работ. Ленингр. ин-т сов. торговли, 1957, вып. 11, 33—38

Томатный порошок вальцевой сушки, изготовленный на Мелитопольском консервном з-де, содержал (в %): сухого в-ва 92,18, воды 7,82, сахаров 53,28, золы 6,35, аскорбиновой к-ты 98,37 *мг*% и имел кислотность 7,13% (в пересчете на яблочную к-ту). При добавлении воды из порошка получены пюре, паста и приправы, по органолептич. свойствам почти не отличающиеся от изготовленных из свежих томатов. Г. Новоселова

30624. **Качество квашеной капусты и его зависимость от сроков заквашивания.** **Гримм А. И.**, Сб. научн. работ. Ленингр. ин-т сов. торговли, 1957, вып. 11, 18—32

Установлено, что заквашивать следует более поздние сорта капусты. Следует изменить ГОСТ 3858-54 в отношении содержания летучих к-т, так как при одинаковом общем содержании к-т лучшими вкусовыми свойствами обладает квашеная капуста с меньшим содержанием летучих к-т. Необходимо усовершенствование шинковальных машин и технологии квашения. Г. Новоселова

30625. **Условия накопления пектолитических ферментов плесневыми грибами для осветления плодо-ягодных соков.** **Левачева В. М.**, Тр. Всес. н.-и. ин-т пивовар. пром-сти, 1957, вып. 6, 88—96

В качестве источника получения ферментативного препарата для осветления соков наиболее подходит *Aspergillus niger*. Грибница *Asp. niger*, выращенная на среде с яблочным пектином, имеет максим. пектолитич. активность при возрасте пленки 44—50 час., на среде из солодовой шелухи — 48—54 час. Скорость осветления соков ферментативными препаратами максимальна при 37—42° и снижается при понижении т-ры до 8° и повышении до 48—58°. Из сухих пленок *Asp. niger* в течение 2—4 час. пектиназа извлекается почти полностью. После осаждения этанолом выход очищ. препарата ~10% веса сухой пленки. Оптимум pH для очищ. препарата 3,5—4,4. Препараты из *Batrytis cinerea* и *Penicillium Ehrlichi* достаточно активны, но культивирование их в полузаводских условиях недостаточно эффективно. Г. Новоселова

30626. **Консервирование плодовых соков путем обработки ионитами.** **Приллингер, Заллер** (Die Konservierung von Fruchtsäften durch Behandlung mit Ionenaustauschern. Prillinger Franz, Saller Walter), Industr. Obst- und Gemüsverwert., 1957, 42, № 20, 463—465 (нем.)

См. также РЖХим, 1957, 59575.

30627. **Пастеризатор, вращающий банку,— принцип работы, конструкция, промышленное применение.** **Прутхи** (Spin pasteurizer — its principle, performance and industrial applications. Pruthi J. S.), Food Sci., 1957, 6, № 8, 179—182 (англ.)

Описан пастеризатор и способ пастеризации продуктов во вращающейся банке. Приведены кривые хода пастеризации концентрата лимонного сока в обычном пастеризаторе и в пастеризаторе, вращающем банку. В последнем случае длительность пасте-

ризации сокращается в 2—10 раз. Для большинства плодоовощных консервов оптимальная скорость вращения банки 100—200 об/мин. Т. Сабурова

30628. **О давлении в газовой фазе при пастеризации соков, содержащих CO_2. Зигрист** (Über den Druck in der Gasphase bei der Dauerpasteurisation von CO_2-haltigem Süßmost. Siegrist Hans), Fruchtsaft-Ind., 1957, 2, № 5, 161-171, 158 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор. Рассмотрены условия изменения давления газов в бутылках с плодовыми соками в зависимости от способа пастеризации, состава соков и физ.-хим. свойств CO_2, N_2 и O_2, содержащихся в напитке. Библ. 110 назв. Г. Ошмян

30629. **Технология производства томатного сока. Джаядевиам, Тандон, Лал** (Aspectos tecnológicos de la fabricación de jugo de tomate. Jayadeviam H. S., Tandon G. L., Lal Girdhari), Inform. conserv., 1957, 5, № 40, 4—8 (исп.)

30630. **Технология производства томатного сока в США. Миллер** (Die Technologie der Tomatensaftherstellung in USA. Miller G. B.), Fruchtsaft-Ind., 1957, 2, № 5, 173—175, 158 (нем.; рез. англ., франц.)

Описание общепринятой в США технологии произ-ва натурального пастеризованного томатного сока. Приведены предъявляемые к томатному соку санитарные требования и дана принятая стандартом США характеристика томатного сока. Выпускаемый в США томатный сок содержит в среднем 140—230 *мг/л* аскорбиновой к-ты. Т. Сабурова

30631. **Микроэлементы виноградного сока. Марх А. Т., Щербакова Е. В.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 12, 36—38

Изучено содержание Mn, Cu, Ti, Ni, Si, Al в пастеризованном виноградном соке из винограда разных сортов и различных районов произрастания. Содержание минер. в-в и отдельных микроэлементов колеблется в широких пределах. Осветление сока отстаиванием снижает содержание минер. в-в на 19,2—26,9%, осветление желатиной и таннином на 26,9—40,7%. При хранении содержание минер. в-в сильно снижается. Хранение сока при 0°—2° не уменьшает потерь минер. в-в по сравнению с хранением при 15—20°. Г. Новоселова

30632. **Особенность качества сока, полученного из плодов кизила. Войтенко Ф. П.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 12, 34—35

Установлено, что помутнение кизилового сока при транспортировании в зимние месяцы вызывается изменением т-ры (замораживанием), а также взбалтыванием при движении. Г. Н.

30633. **Обнаружение присутствия монохлоруксусной кислоты в напитках. Мельо** (Investigación del acido monocloroacético en bebidas. Mallo Darío de), pR, 1955, 5, № 4, C60—C64 (исп.; рез. англ.)

Разработан простой и чувствительный метод обнаружения монохлоруксусной к-ты в безалкогольных напитках и плодовых соках. Метод основан на р-ции образования красного тиоиндиго при взаимодействии монохлоруксусной к-ты с тиосалициловой к-той. Н. Сабурова

30634. **Применение радиоизотопов в молочной промышленности. Дегтярев Ф., Славянов В.**, Молочн. пром-сть, 1957, № 12, 38—39

Обзорная статья. А. П.

30635. **Механизация в молочной промышленности. Малик** (Mechanisace v mlékárenství. Malík Zdeněk), Průmysl potravin, 1957, 8, № 8, 411—416 (чешск.; рез. русск., англ., франц., нем.)

Описание 8 производственных линий переработки молока в кисломолочные продукты, масло, сыр, а также произ-ва молочного сахара. Приведены схемы. А. П.

30636. **О значении контрольно-регулирующих приборов в автоматизации процессов в молочной промышленности. Барбер** (In automation, emphasis is on instrumentation. Barber J. E.), Milk Prod. J., 1956, 47, № 3, 16, 18, 21 (англ.)

30637. **Автоматизация в производстве мороженого. Сейберлинг** (Automation in ice cream processing. Seiberling D. A.), Milk Prod. J., 1956, 47, № 3, 17, 24, 26, 28, 39—41; Canad. Dairy and Ice Cream J., 1956, 35, № 3, 43—44, 46, 51 (англ.)

Обсуждаются возможность и перспективы автоматизации процесса подготовки смеси, замораживания и расфасовки мороженого, а также мойки оборудования методом рециркуляции в условиях непрерывно-поточного произ-ва. Г. Титов

30638. **Сокращенная термостатная выдержка стерилизованного молока. Прокопенко М.**, Молочн. пром-сть, 1957, № 12, 32

Опыт работы Рогачевского молочноконсервного з-да по сокращению термостатной выдержки сгущенного стерилизованного молока до 4—5 суток. А. П.

30639. **О содержании воды в сухом молоке. Куметат** (Lidt om vandbestemmelse i maelkepulver. Kumetat K.), Nord. mejeri-tidsskr., 1955, 21, № 11, 173 (дат.)

Обзорная статья о влиянии содержания воды на качество сухого молока и методах определения влажности сухого молока. Библ. 17 назв. Л. К.

30640. **Применение в промышленности метода определения жира в сливках по сухому остатку. Стенне, Камю** (Application industrielle de longue durée de la méthode de détermination de la richesse en matière grasse des crèmes par la mesure de l'extrait sec. Stenne P., Camus A.), Lait, 1957, 37, № 363-364, 139—147; Technicien lait, 1957, 9, № 115, 31—35 (франц.)

Уточнение метода определения содержания жира по сухому в-ву. Содержание воды определяют высушиванием 1 *мл* сливок, быстро гомогенизированных при 30—35°, серией по 24 образца в спец. сушильном шкафу ИК-лучами, в котором обеспечивается равномерная т-ра 155°, в течение 13—14 мин. Процент жира рассчитывают по ф-ле: 100—1,1 × % воды. Применение метода в течение 2,5 лет в производственных условиях показало, что по точности метод не уступает бутирометрическому (ошибка 1,2—2%), стоимость в ~ 4 раза дешевле, продолжительность анализа 24 образцов ~ 21 мин. Н. Брио

30641. **О температуре пастеризации сливок. Гоголев А.**, Молочн. пром-сть, 1957, № 12, 13

Опытная выработка масла на поточной линии из сливок, пастеризованных при 65°, с выдержкой их в ваннах перед подачей в маслообразователь в течение 30 мин. показала, что вкус и консистенция масла улучшились. А. П.

30642. **Размножение микроорганизмов в масле. Гавель** (Die räumliche Verteilung des Mikroorganismenwachstums in der Butter. Gavel Lotte von), Milchwissenschaft, 1957, 12, № 7, 276—280 (нем.; рез. англ.)

Исследование микротомных срезов масла показало, что основная масса влаги в масле состоит из мельчайших капель, не содержащих микроорганизмов; только в более крупных каплях отмечено небольшое кол-во клеток. Многочисленные колонии бактерий и дрожжей образуются в пустотах; рост плесеней обычно наблюдается на поверхности масла, но при наличии пустот они могут развиваться и в глубине монолита. Результаты исследования срезов показали, что в масле не происходит интенсивного развития микробов. В. Богданов

30643. **Определение коагулирующей силы сычужных экстрактов автоматическим прибором. Сторс** (The determination of the coagulating power of commercial rennet ex racts using an automatic tester. Storrs F. C.), J. Dairy Res., 1956, **23**, № 2, 269—276 (англ.)

Фабричный сычужный экстракт известной активности освобождают диализом от соли и вводят в него сухую сыворотку крови лошади, лактозу и аскорбиновую к-ту (7,0, 7,5 и 0,5 *г* на 100 *мл*). Смесь после доведения величины pH до 5,8 разливают в ампулы по 25 *мл* и сушат 16—24 часа сублимацией при —70° и затем в течение 48 час.— над P_2O_5. Ампулы запаивают и хранят при 5°. Сухой препарат не изменяет своей активности > 18 месяцев и используется как эталон при контроле активности выпускаемых в продажу сычужных экстрактов. 100 *мл* молока свертывают при 37° р-ром эталона определенной конц-ии и, параллельно, р-рами испытуемых препаратов. Миним. ошибка при контроле достигается применением в качестве субстрата сухого обезжиренного молока распылительной сушки, восстановленного в дистил. воде при 40°, с добавлением солей Ca в кол-ве, обеспечивающем нормальную длительность коагуляции. До опыта субстрат выдерживают 2 часа. При вращении коагуляция вызывает отклонение шпателя прибора под некоторым углом с замыканием электрич. цепи и включением звонка. В фиксировании длительности коагуляции ошибка прибора ~1%. Приведена схема прибора.

Г. Титов

30644. **Изменение химического состава коркового и подкоркового слоев сыра во время созревания при различных способах ухода. Ведяшкин П. Ф.,** Сб. реф. научн. работ. Всес. н.-и ин-т маслодельн. и сыродельн. пром-сти, 1957, вып. 4, 78—86

Хим. состав коркового (КС) и подкоркового слоев (ПС) (содержание влаги, NaCl, жира, активная кислотность) голландского брускового сыра во время созревания при различных способах ухода изменяются почти одинаково. Содержание влаги в КС и ПС резко снижается только во время посолки, а затем до конца созревания уменьшается постепенно. В КС на ~5% влаги меньше, чем в ПС. Изменение содержания жира в КС и ПС во время созревания находится в обратной зависимости от кол-ва сухих в-в. Кол-во NaCl в ПС и КС во время созревания снижается до равномерного распределения по всей массе. Резко изменяется содержание CaO в ПС и КС за счет перемещения растворимых в воде Ca-солей. pH КС и ПС резко снижается только в первые дни в период посолки, затем в КС повышается, а в ПС почти не изменяется. Тепловая обработка и ополаскивание сыров в известковой воде сокращают потери жира и Ca-солей в КС. Мойка сыров (особенно первая) снижает pH, содержание NaCl и CaO в КС за счет выщелачивания растворимых в воде соединений.

А. Прогорович

30645. **Таблицы в сыроварении. Шульц, Кай** (Le tabelle di caseificazione. Schulz M. E., Kay H.), Latte, 1957, 31, № 10, 675—676, 678—680 (итал.)

Предложен расчет выхода сыра по эмпирич. коэф., выведенным на основании практики сыроварения. Приведены некоторые вспомогательные таблицы для расчета (зависимость между содержанием азотистых в-в и жирностью молока, таблица выхода сыра ромадур из различного по качеству молока). Приведен пример расчета выхода сыра ромадур 30%-ной жирности из 100 *кг* молока. Дана технологич. схема произ-ва сыра камамбер в виде брикетов по 125 *г*.

Т. Добрынина

30646. **Изменение окраски мяса в результате химических изменений миоглобина. Янкович** (Promene foja mesa. Janković A.), Veterin. glasnik, 1957, **11**, № 2, 276—282 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 10 назв. С. Е.

30647. **Нежелательные изменения окраски мяса и мясных продуктов. Савич** (Nepoželjne promene boje mesa. (Oksidacioni proizvodi pigmenata mesa). Savić I.), Veterin. glasnik, 1957, 11, № 2, 270—275 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 9 назв. С. Е.

30648. **Новые производственные линии в мясной промышленности. Младек** (Nové linky v masné výrobě. Mládek Bedřich), Průmysl potravin, 1957, 8, № 8, 407—410 (чешск.; рез. русск., англ., франц., нем.)

Приведены результаты работ Н.-и. ин-та холодильного и пищевого машиностроения в области создания машин для мясной пром-сти. А. П.

30649. **Медленное и быстрое замораживание мяса. Столич** (Promene kod sporo i brzo hladenog mesa. Stolić P.), Veterin. glasnik, 1957, 11, № 2, 252—257 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Обзор микробиологич., хим. и физ. изменений при медленном и быстром замораживании мяса. Библ. 7 назв. С. Е.

30650. **Критериальная зависимость для определения продолжительности замораживания мяса в камерных морозилках. Чижов Г.,** Холодильная техника, 1957, № 3, 61—66

На основании обработки опытного материала по замораживанию мяса в виде туш, полутуш и четвертин в камерных морозильных камерах выведена ф-ла критериальной зависимости для вычисления времени замораживания мяса (с приближением на ± 20%) при постепенно понижающейся т-ре воздуха: $\vartheta_н/\vartheta_к = cFo^nBi^m$, где $\vartheta_н$ — разность начальной т-ры мяса и т-ры воздуха $\vartheta_к$ — разность конечной т-ры мяса и т-ры воздуха $F_0 = a_\omega\tau/l^2$ — критерий Фурье, в который входят полная температуропроводность мяса при замораживании (a_ω), время (τ), характерный линейный размер (l); $Bi = \alpha l/\lambda$ — критерий Био, в который входят коэф. тепло отдачи от поверхности мяса к воздуху (α), характерный линейный размер (l) и коэф. теплопроводности мяса при замораживании (λ). Найдены числовые значения множителя c и показателей степени n и m.

В. Долговский

30651. **Альгинат-кальциевые пленки и их применение для замораживания мяса. Берлин А.,** Мясная индустрия СССР, 1957, № 2, 44—47

Установлено, что при действии на жидкое альгинат-натриевое покрытие 3—5%-ных р-ров $CaCl_2$ при т-ре 20° протекает р-ция ионного обмена, в результате которой за 30—60 сек. образуется твердая прочная альгинат-кальциевая пленка. Применение этого процесса на мясных отрубах позволяет почти мгновенно получать плотно прилегающую сплошную защитную оболочку. Для придания пленке постоянной пластичности ее погружают на 5—10 мин. в 10—20%-ный р-р глицерина. При длительном хранении замороженного мяса на поверхность пленки целесообразно наносить паронепроницаемое покрытие (парафин, ДС, СПИ-20). Доказана полная пригодность альгинат-кальциевых пленок для безконтактного замораживания мяса в жидкой среде. По сравнению с воздушным замораживанием время термич. обработки снижается в 3—4 раза, процент сушки — почти в 4 раза, устраняются потери мясного сока при размораживании. Мясо, замороженное в пленке, имеет нормальный вкус.

В. Долговский

30652. **Современные достижения в консервировании мяса. Жакула** (Nova dostignuća u salamurenju

mesa. Zakula R.), Veterin. glasnik, 1957, 11, № 2, 233—237 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 10 назв. С. Е.

30653. **Качество мяса, обезвоженного методом сублимации, и его устойчивость в хранении. Хахина** Л. П., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 4, 10—12

Обезвоженное методом сублимации мясо (ОМ) содержит 80—90% белка на сухое в-во, в ~4 раза калорийнее сырого мяса. Водорастворимый азот ОМ составляет 85% к первоначальному его содержанию в сыром мясе, а солерастворимый 90%. Коэф. набухаемости ОМ, полученного из охлажд. или парного мяса, ⩾ 3,5, из замороженного ⩽ 3,0. Приведены данные бактериальной обсемененности и усвояемости ОМ. Для уменьшения объема ОМ разработан режим прессования при следующих показателях: уд. давление мяса при прессовании 240 *кг/см*, вес брикета 100 *г*, объем 115,5 *см*³, объемный вес 0,865 *г/см*³. Опытами 2-летнего хранения ОМ установлено, что в герметич. упаковке без вакуума и в вакууме, оно хорошо сохраняет органолептич. и физ.-хим. свойства свежего продукта при т-ре 28—32° в течение 1 года, а при минус 12° > 2 лет. При упаковке в негерметич. тару ОМ может храниться в неохлажд. складе в течение 6 месяцев. В. Долговский

30654. **Красные галофильные бактерии и их значение в производстве вяленого мяса. Гутхейль** (Considerações sôbre a ocorrência de bactérias halófilas vermelhas na indústria do charque. Gutheil Nelson Carlos), Rev. quim. industr. 1957, **26**, № 299, 12—16 (порт.)

Обзор. Библ. 17 назв. К. Г.

30655. **Причины чрезмерной сочности ветчины.** Кеппе (Przyczyny mystępowania nadmiernej soczystości szynek. Koeppe S.), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 8, 346—347 (польск.)

Чрезмерная сочность ветчины, выражающаяся в появлении мясного сока на ее разрезе, объясняется неодинаковым процентным содержанием NaCl, вводимого при посоле, в отдельных мышцах. З. Ф.

30656. **Защитная упаковка полукопченой колбасы.** Хейфец М., Мясная индустрия СССР, 1957, № 2, 19—20

Для транспортирования полукопченой колбасы в районы крайнего севера разработан следующий способ ее упаковки. Батоны опускают на 2 сек. в кипящий насыщ. р-р NaCl и завертывают вначале в листы полиэтилена, а затем в целлофан. Перевязанные шпагатом батоны навешивают на палки и на рамах загружают в паровую камеру, где их обрабатывают паром в 2 приема: при 70° и при 100°. По остывании колбасу упаковывают в стандартные ящики. Обработанная украинская колбаса после 2-месячного транспортирования к о. Шпицбергену, 8-месячного хранения при т-ре +3°, —5° не изменила первоначальный цвет, вкус, запах и другие свойства. В. Долговский

30657. **Технология и микробиология производства мясных консервов. Бармаш А. И.,** Консерв. и овощесуш. промышленность, 1957, № 7, 6—8

Информационное сообщение о совещании специалистов консервной промышленности СССР и стран народной демократии в Одессе в апреле 1957 г. Перечислены основные образцы экспонированных на совещании консервов НРБ, ВНР, ГДР, КНР, ПНР, РНР, Чехословакии. Кратко изложено содержание докладов и принятых на совещании решений по дальнейшему развитию консервной пром-сти. В. Долговский

30658. **Проблема обработки куриного яичного белка для уничтожения бактерий *Salmonella*. Бурмейстер** (Zum Problem der Vorbehandlung von Hühnereiweiß zur Abtötung von Salmonellen. Burmeister H.), Branntweinwirtschaft, 1957, 79, № 19, 419—424 (нем.)

Выявлено, что коагуляция яичного белка при подогреве начинается после 30 мин. при 55° и после 10 мин. при 60°, причем даже часовой подогрев при 59° не убивает грамотрицательные бактерии рода *Salmonella*. Пока не найдено эффективных способов обработки яичного белка, получаемого в значительных кол-вах в качестве побочного продукта приготовления яичных спиртных напитков, в целях умерщвления упомянутых бактерий в соответствии с требованиями действующего в ФРГ законодательства. Г. Ошмян

30659. **Тетразолбромидная проба для определения качества рыбы. Камасастри** (The tetrazolium bromide reduction test in assessing the quality of fish. Kamasastri P. V.), Current Sci., 1957, 26, № 7, 214—215 (англ.)

Изучена возможность применения солей тетразолия для определения свежести рыбы. К 2 *мл* суспензии мышц рыбы (10 *г* в 100 *мл* дистил. воды) добавляли 2,5 *мл* фосфатного буфера с pH 7,2 и 0,5 *мл* бромистого трифенилтетразолия. Пробирку выдерживали при 37° до появления красного окрашивания. Установлено, что время появления красного окрашивания обратно пропорционально степени порчи рыбы. Для свежей рыбы окраска появлялась через 3 часа, для испорченой менее чем через 30 мин. Присутствие NaCl тормозит появление окраски, что следует учесть при исследовании соленой рыбы. А. Юдицкая

30660. **Об условиях, способствующих поражению «фуксином» соленой рыбы на рыбозаводах Аральского моря. Гудзовский Г. А.,** Сб. тр. Кирг. н.-и. ин-та эпидемиол., микробиол. и гигиены, 1956, вып. 2, 111—116

Исследованы условия обсеменения соли, используемой для посола, микробом Серрация Салинария, вызывающим «фуксин» соленой рыбы, а также влияние на его развитие санитарного состояния рыбозаводов и правильности технологич. обработки рыбы. Установлено, что соль, поступаемая на рыбозаводы, в значительной мере обсеменена микробами. Ее обсемененность увеличивается в 2—3 раза при транспортировании и особенно при небрежном кратковременном хранении на з-дах. Обсеменению рыбы способствуют жидкие среды (рапа, тузлук, рассолы), создающие благоприятные условия для жизнедеятельности микроба, и мытье рыбы перед отправкой в редко сменяемых тузлуках. А. Прогорович

30661. **Некоторые характеристики поваренной соли. Семенов Н. А.,** Научно-техн. бюл. Н.-и. ин-та механиз. рыбн. пром-сти ВНИРО, 1957, № 3-4, 54—57

Определяли скорость растворения отдельных фракций поваренной соли, занимающей промежуточное положение между помолами № 2 и № 3 по ГОСТ 153-41, и их способность удерживать тузлук при бочковом посоле сельди. Установлено, что наиболее мелкая фракция с кристаллами менее 0,25 *мм* растворяется с одинаковой скоростью при 0 и 18°, а также в 2 раза интенсивнее растворяется и в 7 раз больше удерживает тузлук, чем фракция с кристаллами 5—7 *мм* и может быть причиной «ожога» жирной рыбы при ее посоле мелкой солью. Скорость растворения смеси фракции, из которых состояла исследуемая соль, при 0° составляет 67%, при 18° 76%. А. Прогорович

30662. **Изучение консервирования пищевых продуктов. I. Консервирование сардин периодическим кипячением. II. Консервирование продуктов покрытием синтетической пленкой после стерилизации паром. Сугимото, Капунори, Нитта** (Sugimoto Hitomi, Katsunori Taeko, Nitsuta

Tadao), Суйсантё найкай-су суйсан кэнкюсь кэнкю хококу, Bull. Naikai Reg. Fish Res. Lab., 1957, № 10, 46—48; 49—51 (японск.; рез. англ.)

I. Большую часть сардин консервируют высушиванием (нибоши), из небольшого кол-ва в последнее время изготовляют сушеные сардины с приправой из сладкого саке (миринбоши). Высокая влажность нибоши вызывает ее быструю порчу. Для сохранения в течение 7 дней нибоши покрывают синтетич. пленкой и подвергают периодич. кипячению. Внешний вид нибоши отличается от вида обычно приготовленного продукта.

II. Для сохранения в течение 1 месяца таких скоропортящихся продуктов, как рыба тушеная с соей (терияки), мясо вареное в соевом соусе, приправленном чилийским перцем (яматони), вареные бобы (нимаме) и рыбный паштет (камобоко) рекомендуется обработка их паром под давлением и покрытие затем синтетич. пленкой. В. Гурни

30663. **Способ производства рыбной пасты. Ратанапан** (A method of fish paste processing. Ratanapan Tawat), Kao karn promong. (Fish. New.), 1955, 8, № 2, 161—163 (сиамск.)

30664. **Определение прочности студня рыбопродукта камабоко. V. Влияние свежести рыбы. Симидзу, Икэути, Симидзу** (Shimizu Yutaka, Ikeuti Tuneo, Simidu Wataru). **VI. Прочность студня крахмальных клейстеров. VII. Увеличение прочности студня камабоко добавлением крахмала. 1. Симидзу, Симидзу** (Shimizu Yutaka, Simidu Wataru). **VIII. 2. Симидзу, Икэути, Симидзу** (Shimizu Yutaka, Ikeuti Tuneo, Simidu Wataru) Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fisheries, 1955, 20, № 9, 811—813; № 10, 893—894; 895—897; 898—901 (японск.; рез. англ.)

V. При хранении измельченного мяса *Saurida tumbil* в течение первых 20 час. при 5—10° содержание в нем растворимых коагулируемых азотсодержащих соединений не уменьшается; в дальнейшем оно резко понижается с течением времени. Величина pH незначительно уменьшается в течение первых 20 час., после чего постепенно возрастает. С увеличением длительности хранения рыбы прочность студня сначала уменьшается, а затем, начиная с некоторого момента, увеличивается в связи с повышением щелочности. Уменьшение прочности студня относят отчасти за счет денатурирования белков мяса.

VI. Прочность студня из картофельного крахмала (К) максимальна при смешении К с водой в отношении 1:2. При увеличении кол-ва воды значение модуля Юнга резко понижается. Прочность, равная прочности студня камабоко, достигается при смешении 1 ч. К с 1—1,5 ч. воды. Студни из других крахмалов уступают по прочности студню из К.

VII. При повышении содержания воды до 5—10% прочность студня камабоко уменьшается, а затем несколько увеличивается. Добавление К в кол-ве 50% от кол-ва воды обеспечивает высокую прочность студня; пшеничный крахмал менее эффективен.

VIII. При введении в рыбный паштет крахмала прочность крепких студней уменьшается, слабых — возрастает. Это явление рассматривается с точки зрения содержания растворимых белков в мясе. Части III и IV см. РЖХим, 1958, 26906. Э. Тукачинская

30665. **Сухие бульоны из сельди. Ли** (Dry menhaden solubles. Lee C. F.), South. Fisherman., 1955, 15, № 2, 91—92 (англ.)

Изучено качество продуктов, получаемых сушкой упаренных бульонов (прессовых вод — отхода произ-ва кормовой муки) из сельди на барабанных атмосферных сушилках. Установлены основные требования к бульонам, дающим при сушке удовлетворительный продукт. А. Юдицкая

30666. **Факторы, влияющие на качество завариваемого натурального кофе. Мрочковский** (Czynniki wpływające na jakość naparów z kawy naturalnej. Mroczkowski Stanisław), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 10, 433—436 (польск.; рез. русск., англ., франц., нем.)

Рассмотрены в-ва, обусловливающие аромат и вкус настоев кофе, указано содержание кофеина в основных сортах кофе. Отмечено, что настои кофе высокого качества могут быть получены из зерна высших сортов, нормально обжаренного и хранившегося в соответствующих условиях. Помол кофе должен быть тонким и равномерным. Библ. 22 назв. В. Гурни

30667. **Технология производства растворимого кофе. Камброни** (Les techniques de fabrication du café soluble. Cambrony H. R.), Café, cacao, thé, 1957, 1, № 2, 65—74 (франц.)

Изложены 2 схемы произ-ва (обычная и поточная) растворимого кофе и подробно описаны отдельные этапы произ-ва: обжарка зерен, размол, извлечение горячей водой экстрактивных в-в, концентрирование и сушка экстракта. Приведены чертежи схем. Библ. 22 назв. В. Г.

30668. **Новая технологическая схема переработки цикория. Мамонтов К. Я.**, Тр. Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, 1957, вып. 10, 104—112

Разработана поточная линия для переработки цикория, состоящая из транспортера подачи, моечной машины, самотаски, быстроходной терки, сушильно-обжарочного аппарата, транспортера для охлаждения. Сушильно-обжарочный аппарат состоит из двух цилиндров, через внутренние полости которых протекает подогреваемая высококипящая жидкость. Одна половина поверхности каждого цилиндра является зоной сушки, вторая — зоной обжарки, в зоне сушки цикорная мезга получает тепло только от поверхности цилиндра, на которой она находится (200°), а в зоне обжарки еще и от полуцилиндров, мимо которых проходит на расстоянии $\leqslant 1$ *мм*. Сушка и обжарка завершаются в несколько секунд. Г. Новоселова

30669. **Изменение катехинов при ферментации чая. Джемухадзе К. М., Шальнева Г. А., Милешко Л. Ф.**, Биохимия, 1957, 22, № 5, 888—893

Изучено изменение дубильных в-в при ферментации чая. Установлено, что разрушение тканей чайного листа при скручивании сопровождается энергичным снижением содержания катехинов, особенно L-эпигаллокатехина, L-эпикатехина, D,L-катехина и L-эпигаллокатехингаллата, вследствие их окисления. В готовом чае нет простых катехинов, а галловые эфиры присутствуют в незначительных кол-вах. Г. Новоселова

30670. **Влияние огрубевших флешей на качество чайного сырья и готовой продукции. Хоперия Р. М.**, Научн. тр. студ. Груз. с.-х. ин-т, 1957, 6—7, 125—129 (рез. груз.)

Сопоставлением данных содержания огрубевших флешей в чайном листе некоторых паспортов чая, а также в искусствнно составленных смесях и данных хим. и титестерской оценки полуфабриката установлено, что примесь огрубевших флешей до 8% дает полуфабрикат с оценкой 2,75—3 балла. Примесь $>8\%$ снижает качество полуфабриката на 0,5—0,75 балла, $>15\%$ — на 1 балл. Примесь огрубевших флешей $\sim 5\%$ снижает содержание экстрактивных в-в и таннина, особенно резко падает их содержание при 25% примеси. По мере огрубения сырья увеличивается содержание клетчатки. В. Гурни

30671. **К вопросу улучшения качества черного байхового чая. Сарджевеладзе М. В.**, Бюл. Всес.

н.-и. ин-та чая и субтропич. культур, 1957, № 1, 83—108 (груз., русск.; рез. англ.)

В производственных условиях изучены влияние остаточной влажности чайного листа (ЧЛ) после завяливания на ферментацию, схема и энергия скручивания (С) ЧЛ, технологич. достоинства ЧЛ в различных зонах его произрастания. Рекомендовано внедрить в произ-во более сильное завяливание ЧЛ до остаточной влажности 58—59% (вместо 61—62%) и до соотношения сухого в-ва и воды 1 : 1,4. Такое завяливание улучшает кач-во чая в среднем на 0,24 титестерских балла. Взамен 3-кратного С по 45 мин. каждое, предложено 4-кратное С для листа 1 сорта по схеме: первое С 30 мин., второе С 30 мин., третье С 35 мин., четвертое С 40 мин., что улучшает качество чая в среднем на 0,31 балла. Для листа 2 сорта внедрить 4-кратное С по 45 мин. каждое, что улучшит качество чая на 0,11 балла. Технологич. нормой С является скрученная масса ЧЛ с 80—81% разрушенных клеток. В. Гурни

30672. **Преобразование никотина в листьях видов** *Nicotiana* **при воздушной сушке. Мюллер** (Die Umwandlung von Nikotin in den Blättern von Nicotiano-Arten während der Hangtrocknung. Müller Rudolf), Ber. Inst. Tabakforsch. Dresden, 1957, **4**, № 1, 103—110 (нем.; рез. англ. русск.)

В результате воздушной сушки листьев сорта Гейдертеймер III (*Nicotiana tabacum*) незначительное кол-во первоначально содержащегося в них норникотина (I) увеличилось за счет никотина (II), но в небольшом размере. В течение 4-суточного томления увеличения кол-ва I не отмечено. При сушке табака сорта Гавана II с образования I за счет II не обнаружено. Ничтожные кол-ва II, содержавшиеся в исследовавшейся *N. glauca*, не дали возможности установить его преобразования как до, так и во время воздушной сушки, хотя и этот вид *Nicotiana*, как известно, обладает способностью деметилирования. В привоях *N. glauca* (содержащей в качестве главного алкалоида анабазин), полученных прививкой на Гейдертеймер, наряду с анабазином, обнаружен I и лишь 8% II, который при воздушной сушке путем деметилирования превращается в I. Г. Диккер

30673. **Консервирование табачных изделий ионизирующим облучением. Шмидт, Хенглейн** (Konservierung von Tabakerzeugnissen durch Behandlung mit ionisierenden Strahlen. Schmidt J. A., Henglein A.), Z. Naturforsch., 1957, **12b**, № 6, 414—415 (нем.)

Табачные изделия при достаточной относительной влажности воздуха являются хорошей питательной средой для развития спор плесеней, которые всегда имеются в воздухе. Введение в табак консервирующих средств приводит к ухудшению качества дыма табака. Опыты облучения образцов ферментированных табаков типов восточного и Вирджиния лучами Co^{60} показали, что при дозах $> 4 \cdot 10^5$ рентген в облученных табаках не наблюдалось развития плесеней при микробиологич. испытаниях на агаре. Значения pH водн. вытяжек из образцов табака до и после облучения практически одинаковы. Облучение не оказывает отрицательного влияния на органолептич. свойства дыма, нельзя ожидать образования при облучении табака этой дозой вредных кол-в продуктов его разложения. Г. Диккер

30674. **Стигмастерин в дыме сигарет. Козак, Суайнхарт, Тейбер, Ван-Дюрен** (Stigmasterol in cigarette smoke. Kosak Alvin I., Swinehart James S., Taber David, Van Duuren Benjamin L.), Science, 1957, **125**, № 3255, 991—992 (англ.)

Из дыма табака методами хроматографии выделен стигмастерин, точка плавления которого отличается от других содержащихся в дыме стеринов. Дым одной американской сигареты обычных размеров содержит до 0,5 γ стерина. Г. Диккер

30675. **Технология специй. Феррара** (Technologia delle spezie. Ferrara Antonio), Riv. agric. subtrop. et trop., 1957, **51**, № 7-9, 269—298 (итал.)

Краткое ботанич. описание и подробное изложение технологии обработки ванили и специй семейства зонтичных (кориандр, тмин и др.). Приведены результаты их анализа. Г. Н.

30676. **Определение малых количеств куркумы в пряностях. Митра, Рой** (Detection of the presence of small amounts of turmeric in other spices. Mitra S. N., Roy S. C.), J. and Proc. Instn Chemists (India), 1957, **29**, № 3, 155—157 (англ.)

Описано два хроматографич. метода определения малых кол-в куркумы в кориандре и тмине. Первый метод: 20 *г* пряностей растирают с петр. эфиром, экстракт декантируют. Обезжиренный остаток заливают эфиром, вытяжку фильтруют и концентрируют. Несколько капель концентрата наносят на фильтровальную бумагу, подсушивают, обрабатывают насыщ. водн. р-ром H_3BO_3 и окончательно высушивают на воздухе 10 мин. Розово-красное окрашивание пятна при смачивании NH_4OH, переходящее в красное, затем в зелено-синее указывает на присутствие куркумы. Второй метод: эфирную вытяжку, полученную по 1-му способу, упаривают на водяной бане почти до сухого состояния, остаток обрабатывают 1 *мл* спирта. Каплю р-ра наносят на полоску бумаги ватман № 1, высушивают, подвешивают над р-рителем (смесь изобутилового и этилового спиртов и воды в соотношении 4 : 1 : 2) так, чтобы край пятна касался поверхности последнего. Путем восходящего тока через 18 час. получают хроматограмму, которую обрабатывают по 1-му методу. В. Гурни

30677. **Применение химических веществ в пищевой промышленности. Мак-Брайд** (Confusion on additives hazard calls for basic appraisal. McBride Russell S.), Food Engng, 1957, **29**, № 6, 113, 200, 203 (англ.)

Указывается на необходимость упорядочения и упрощения законодательства в области разрешения применения в пищевой пром-сти различных хим. в-в. Т. Сабурова

30678. **Декларация по веществам, добавляемым в пищевые продукты. Стёр** (Declaration of food additives. Steur J. P. K. van der), Voeding, 1957, **18**, № 11, 660—667 (англ.)

Доклад на 2-м симпозиуме (9—12 июня 1956 г. в Амстердаме) по вопросам хим. в-в, добавляемых в пищевые продукты. Г. Н.

30679. **Синтетические сладкие вещества. Аппель, Римский, Лотхольц** (Edulcorantes sinteticos. Appel Herbert H., Rimsky Isidoro, Lothholz Klaus), Sientia (Chile), 1956, **23**, № 2, 96—106 (исп.)

Изложено содержание доклада на VI Конгрессе химиков латиноамериканских стран, состоявшемся в Каракасе (Венесуэла) в мае 1955 г. Приведены ф-лы лучших из известных натуральных и синтетич. сладких в-в, обсуждены их преимущества и недостатки. Особо рассмотрены производные *о*-нитробензойной к-ты. Рассмотрены теории, объясняющие вариации вкуса. Г. Новоселова

30680. **Идентификация пищевых красителей. Бергнер** (Identifizierung von Lebensmittelfarben. Bergner H.), Lebensmittel-Ind. 1957, **4**, № 6, 190—193 (нем.)

Описан хроматографич. метод идентификации и определения чистоты синтетич. красителей, применимый в производственных условиях. В стеклянный цилиндр вносят несколько *мл* р-рителя (смесь изоамилового, метилового спиртов и 5—10%-ного р-ра NH_4OH в соотношении 4 : 3 : 3) и встряхиванием насыщают его парами воздушное пространство цилиндра. В цилиндре пробкой зажимают полоску бумаги Шлейхер и Шюлль 2043 (30 × 2 *см*), на верхнюю часть которой нанесено пятно растворенного красителя. Через 30—60 мин. опускают полоску в р-ритель на 1—2 *см*, чтобы пятно отстояло от поверхности р-рителя на 1—2 *см*. Путем восходящего тока получают хроматограмму, которую после сушки изучают при дневном и УФ-свете, а также после обработки HCl и NH_3. Приведены значения для 18 синтетич. красителей, полный анализ их хроматограмм. В. Гурни

30681. **Определение разрешенных синтетических пищевых красителей в их смеси. Архангелов М. Н., Саркисянц А. С.**, Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-т санитарии и гигиены, 1957, № 10-11, 33—36

Описана методика выделения красителей из конфет и определения путем капельной р-ции и р-ции окрашивания шерстинок (фиолетовый или зеленый краситель, оранжевый краситель), а также р-ции с р-ром глюкозы в щел. среде (фиолетовый или зеленый краситель). Г. Н.

30682. **Сорбиновая кислота как консервант для пищевых продуктов. Крюгерс-Даньо** (Sorbinezuur als conserveermiddel in, de levensmiddelenindustrie. Krugers Dagneaux E. L.), Chem. weekbl., 1957, 53, № 37, 500 (гол.)

Описаны свойства сорбиновой к-ты, применение которой еще не разрешено в Нидерландах. К. Герцфельд

30683. **Безвредность адипиновой кислоты в сравнении с лимонной и виннокаменной кислотами. Хорн, Холланд, Хейзлтон** (Safety of adipic acid as compared with citric and tartaric acid. Horn Henry J., Holland Emily G., Hazleton Lloyd W.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 10, 759—762 (англ.)

Изучена токсичность адипиновой к-ты, ввиду расширения ее применения при произ-ве пищевых продуктов. Испытаниями на животных установлено, что она менее токсична, чем лимонная и виннокаменная к-ты. Г. Новоселова

30684. **Применение фольги для упаковки пищевых продуктов. Лохер** (Die Folien der Verpackungsindustrie. Locher E.), Aluminium Suisse, 1957, 7, № 3, 92, 94—97 (нем., франц.)

В настоящее время в алюминевую фольгу (полуавтоматами и автоматами) упаковывают шоколад (плиточный, узорчатый, фигурный, в порошке) сигареты и табак, плавленый сыр, масло и маргарин (Швейцария), мороженое (в брикетах и на палочке), печенье, конфеты, бульонные кубики, пищевые концентраты, кофе (включая растворимый кофе и кофе без кофеина), лимонад в порошке, чай и др. Даны фотографии образцов упаковок и автоматов для упаковки печенья и масла, а также схемы приспособлений для размотки рулона фольги и загибания ее по форме прямоугольного упаковываемого предмета. В. Гурни

30685. **Расчет изолированных контейнеров для перевозки замороженных продуктов. Видеман** (Die Berechnung isolierter Behälter für Tiefkühlgüter. Wiedemann Kurt), Kälte, 1957, 10, № 9, 320, 322—324, 326 (нем.)

30686. **Погрузочно-разгрузочные операции на складе с затаренными морожеными пищевыми продуктами. Бескин** (Handling prepacked frozen foodstuffs. Beskine J. M.), Mech. Handling, 1957, 44, № 11, 638—640 (англ.)

Описано устройство и эксплуатация холодного склада для замороженных пищевых продуктов в упаковке. Склад двухэтажный. Полезная емкость камеры верхнего этажа для рыбы и мясных продуктов 200 *т*, нижней — для гороха, фасоли, овощей и фруктов — 450 *т*. Т-ра в камерах соответственно —29 и —20,6°. Камеры охлаждают системой непосредственного испарения. Склад оборудован конвейерами: двумя стационарными вдоль средней линии каждой камеры и двумя передвигаемыми, горизонтальным и наклонным, на погрузочной площадке склада для загрузки и разгрузки нижней и верхней камеры. А. Кононов

30687 К. **Аналитическая химия пищевых продуктов. Том. 2. Пищевые продукты растительного и животного происхождения. Пищевое законодательство. Значение минеральных вод в свете современных достижений. Буого** (Chimica analitica degli alimenti. Vol. 2. Gli alimenti composti del regno vegetale ed animale. La legislazione alimentare. La dottrina delle acque minerali nelle acquisizioni odierne. Buogo Giulio. Milano, Ed. Ceschina, 1956, 499 p., ill., 4500 L.) (итал.)

Том 1 см. РЖХим, 1957, 57838.

30688 К. **Использование зерна на мельницах. (Научные основы). Левятин Г. М.**, М., Хлебоиздат, 1957, 188 стр., илл., 6 р. 35 к.

30689 К. **Методы анализа: пшеницы, пшеничной муки, хлеба, мучных изделий, кукурузы, солодовой муки и экстракта, дрожжей. Ди-Стефано, Линтас-Симончелли, Мунтони, Ренци** (Metodi di analisi: frumento, farina di frumento, pane, paste alimentari, granturco, farine ed estratti di malto, lieviti. Red. Di Stefano F., Lintas-Simoncelli F., Muntoni F., Renzi D. Roma, Ed. Fondaz. Emanuele Paterno, 1956, 42 p., ill., 600 L.) (итал.)

30690 К. **Новейшие данные в области производства плодовых соков. Изд. 2-е доп. Кох** (Neuzeitliche Erkenntnisse auf dem Gebiet der Süßmostherstellung. 2. erw. Aufl. Koch Julius. Frankfurt/M., Horn, 1956, 132 S., 9.80 DM) (нем.)

30691 К. **О разнообразных продуктах из молока. Телеску** (1000 de produse din lapte. Telescu C. Bucureşti, Ed. tineret., 1957, 127 p., il., 2,25 lei) (рум.)

30692 К. **Холодильная техника в мясной индустрии. 1930—1956 гг. Библиогр. справочник [Указатель к ж. «Мясная индустрия СССР» за 1930—1956 гг.] Прилуцкий Д. Н.** Всес. н.-и. ин-т мясной пром-сти. М. 1957, 77 стр.

30693 С. **Концентраты супов. Нормы качества. Общие указания. Готовый концентрат супа** (Společná ustanovení norem jakosti pro tuhé polévkové připravky). Чехосл. стандарт 580770; 1957 (чешск.)

30694 С. **Концентрат мясного супа** (Hotový připravek pro polévku hovězí. Norma jakosti). Чехосл. стандарт 580799; 1957 (чешск.)

30695 С. **Концентрат мясного супа** (Hotový připravek pro poléku hnědou. Norma jakosti). Чехосл. стандарт 580782; 1957 (чешск.)

30696 С. **Концентрат мясного супа с макаронными изделиями** (Hotový připravek pro polévku hovězi s těstovinami. Norma jaskosti). Чехосл. стандарт 580780; 1957 (чешск.)

30697 С. **Концентрат рисового супа с мясом** (Hotový připravek pro polévku rýžovou s masem. Norma jakosti). Чехосл. стандарт 580787; 1957 (чешск.)

30698 С. **Концентрат супа из рубца** (Hotový připravek pro polévky drštkovou. Norma jakosti). Чехосл. стандарт 580785; 1957 (чешск.)

30699 С. **Концентрат супа-гуляша** (Hotový připravek pro polévku gulášovou. Norma jakosti). Чехосл. стандарт 580786: 1957 (чешск.)

30700 С. **Концентрат супа с «рисом» из печенки** (Hotový připravek pro polévku s játrovou rýži. Norma jakosti). Чехосл. стандарт 580781: 1957 (чешск.)

30701 С. **Концентрат супа с макаронными изделиями** (Hotový připravek pro polévku těstovinové. Norma jakosti). Чехосл. стандарт 580771: 1957 (чешск.)

30702 С. **Концентрат чесночного супа** (Hotový připrave pro polévku česnekovou. Norma jakosti). Чехосл. стандарт 580778: 1957 (чешск.)

30703 С. **Концентрат супа из цветной капусты** (Hotovy připravek pro polévku květákovou. Norma jakosti). Чехосл. стандарт 580776: 1957 (чешск.)

30704 С. **Концентрат супа с манной крупой и яйцом** (Hotový připravek pro polévku krupicovou s vejci. Norma jakosti). Чехосл. стандарт 580777: 1957 (чешск.)

30705 С. **Концентрат супа из бобовых** (Hotový připravek pro polévky luštěninové. Norma jakosti). Чехосл. стандарт 580772: 1957 (чешск.)

30706 С. **Концентрат супа из овощей** (Hotový připravek pro polévky zeleninové. Norma jakosti). Чехосл. стандарт 580773: 1957 (чешск.)

30707 С. **Концентрат супа из грибов** (Hotový připravek pro polévky houbové. Norma jakosti). Чехосл. стандарт 580774: 1957 (чешск.)

30708 С. **Концентрат супа пюре с яйцом** (Hotový připravek pro polévku bílou s vejci. Norma jakosti). Чехосл. стандарт 580775: 1957 (чешск.)

30709 С. **Концентрат мясного блюда с макаронными изделиями** (Hotový připravek pro polévku těstovinovou s masem. Norma jakosti). Чехосл. стандарт 580788: 1957 (чешск.)

30710 Т. **Стручковые. Горох лущеный и полированный.** (Hülsenfrüchte. Erbsen geschält und poliert). Стандарт ГДР, 2978; 1956 (нем.)

30711 С. **Карамель** (Karamely. Norma jakosti). Чехосл. ст., 565210; 1957 (чешск.)

30712 С. **Шоколад с начинкой** (Plněná čokoláda. Norma jakosti). Чехосл. ст. 563730: 1957 (чешск.)

30713 С. **Конфеты глазированные шоколадом.** (Cukrovinky máčené v čokoládové polevě. Norma jakosti). Чехосл. стандарт, 563830: 1957 (чешск.)

30714 С. **Драже шоколадное и нешоколадное** (Dražé čokoládové a nečokoládové. Norma jakosti). Чехосл. ст. 564510: 1957 (чешск.)

30715 Т. **Желейные конфеты** (Zelé cukrovinku. Norma jakosti). Чехосл. ст. 564710: 1957 (чешск.)

30716 С. **Нуга** (Nuháty. Norma jakosti). Чехосл. ст. 564050: 1957 (чешск.)

30717 С. **Питьевое молоко** (Trinkmilch) Стандарт ГДР: 2760, 1956 (нем.)

30718 С. **Консервы из хэка** (Canned hake (cape cod)). Стандарт ЮАС 562: 1956 (англ.)

30719 П. **Пищевой продукт и способ его производства** (Procédé de fabrication d'un produit alimentaire et produit fabriqué suivant ce procédé) [Amil (Aliments Modernes Intégraux Lactés) X. Rudloff, R. Pernot, P. Berger et Co.]. Франц. пат. 1120199, 2.07.56

Патентуется способ получения вкусного и стойкого при хранении питательного и богатого витаминами продукта. Сухие дрожжи смешивают со свернувшимся молоком и шоколадом, варят в отсутствие O_2 с добавлением солей для гомогенизации; можно вводить муку, плоды, зародыши семян злаков. Примерная рецептура смеси: сухих дрожжей 1 *кг*, сквашенного молока 2,2 *кг*, шоколада 1,5 *кг*, сахара 300 *г*; сухого молока 300 *г*, сливочного масла 200 *г*, соли плавителя 30 *г*, NaCl 25 *г*, воды 1—2 *л*. Сквашенное молоко частично или полностью может быть заменено сухим или сгущенным молоком, вода — плодовым соком.

Т. Сабурова

30720 П. **Производство легко усвояемого обогащенного пищевого продукта. Барон, Фроман** (Produit alimentaire activé. Barone, Barone Elisabeth, née, Froment Jean). Франц. пат. 1120860, 16.07.56

Патентуется способ повышения усвояемости витаминов, жиров, антибиотиков, добавляемых в пищевые продукты и др., путем их очень тонкого распыления и смешивания с каким-либо тонкоизмельченным носителем. Во избежание образования комков и для получения предельно однородных смесей компоненты могут предварительно подвергаться подсушиванию, деполяризации, дегазации под вакуумом или каким-либо другим видам обработки. Измельченное биологически активное в-во окрашивают для облегчения контроля равномерности смешения. Т. Сабурова

30721 П. **Метод изготовления порошкообразного крахмального продукта. Уиннер** (Method of making non-lumping starch mixture and the resulting composition. Winner Bernard M.) [American Maize-Products Co.]. Пат. США 2749244, 5.06.56

Патентуется способ изготовления порошкообразного крахмального полуфабриката для приготовления пудингов путем добавления холодной воды или молока. Модифицированный крахмал смешивают с водой, подвергают клейстеризации при 71—100°, сушат, размалывают в порошок и смешивают с 0,1—8,0% (от веса крахмала) эфира жирной к-ты и спирта, обладающего в равной степени липофильным и гидрофильным свойствами и имеющего т. пл. 7—60°. Напр., моноолеат полиоксиэтиленгликоля, монолаурат полиоксиэтиленгликоля монопальмитат полиоксиэтиленгликоля, моностеарат полиоксиэтиленгликоля (полиоксиэтиленгликоль должен иметь мол. вес. 400—4000, а жирная к-та содержать от 12 до 18 атомов С), добавляют остальные компоненты и измельчают до получения частиц, 94% которых проходит через сито, имеющее 79 *отв/см* и 60% — через сито с 127 *отв/см*. Смесь образует с водн. жидкостью гомог. массу (без комков) в течение 30 сек. Пример приготовления шоколадного пудинга: смешивают 25 ч. крахмала, 35 ч. сахара, 20 ч. кукурузной патоки, 17,5 ч. какао, 1,1 ч. соли и 0,4 ч. ванильной отдушки. Смесь опрыскивают 1,0 ч. моноолеата полиоксиэтиленгликоля и измельчают до получения частиц, проходящих через сито, имеющее 79 *отв/см*. 124 *г* полученной сухой смеси смешивают с 0,47 *л* молока и 2 взбитыми яйцами до получения однородной массы. Для приготовления пудинга требуется 30 сек.

В. Никифорова

30722 П. **Метод стабилизации вкуса и аромата эфирных масел. Эванс, Клейншмидт** (Method of stabilizing the flavor of essential oils and the resulting composition. Evans James W., Kleinschmidt Albert W.) [American Maize-Products Co.]. Пат. США 2754215, 10.07.56

Запатентован метод стабилизации вкуса и аромата натуральных эфирных масел (лимонное, апельсинное) или синтетич. отдушек (этилацетат, этилмалеат и т. п.), вводимых в сухие пищевые концентраты. Сущность метода заключается в том, что эфирные масла эмульгируют (с добавлением эмульгатора) (вводя эфирное масло по каплям при помешивании) в неводн. водорастворимом в-ве (глицерин, пропиленгликоль), в котором диспергировано белковое в-во (обезжиренное сухое молоко, соевая мука), образующее вокруг капель эфирного масла непроницаемую оболочку, предотвращающую окисление альдегидов и

полимеризацию терпенов. Эмульсию смешивают с пищевым гигроскопичным углеводом. Пример: 30 *г* сухого обезжиренного молока смешивают с 200 *г* глицерина; при непрерывном размешивании вносят по каплям 106 *г* лимонного масла. 0,0273 вес. ч. полученной эмульсии смешивают с 135 вес. ч. сухого пищевого концентрата, содержащего главным образом сахар и клейстеризованный крахмал. Продукт упаковывают и хранят при ~20°. Продукт сохраняет аромат лимонного масла при хранении концентрата > 1 года.
Т. Сабурова

30723 П. **Способ удаления запаха, ухудшающего качество напитков, белковых продуктов и продуктов, полученных брожением. Кобаяси, Саруно, Фурукава** [Ниппон сюруй кабусики кайся]. Японск. пат. 1396, 27.02.56

Патентуется способ удаления запаха с помощью ионообменных смол. Сильноосновные катионообменные смолы для очистки промывают 10%-ным р-ром каустич. соды, 10%-ной фосфорной к-той и водой. Через колонку с очищ. смолой пропускают жидкие пищевые продукты, спирт, вкусовые в-ва. Таким же образом можно удалять запах, сопровождающий расщепление белковых в-в, напр. соевого казеина, или запах, развивающийся при автолизе дрожжей.
А. Фрадкин

30724 П. **Повышение питательности импортного риса (в Японии). Нива** [Нива Соити, Като Коити]. Японск. пат. 2874, 17.04.56

Импортируемый в Японию рис нуждается в обработке для повышения пищевой ценности и удаления неприятного запаха. Рекомендуется пропитывать импортный рис эмульсией или обрабатывать смесью эмульсии с рисовыми отрубями японского происхождения. Состав эмульсии: жиры, вода, витамины А, B_1, B_2, С, Д, моноглицериды жирных к-т, аспаргинат натрия и другие поверхностноактивные в-ва. Обработка с использованием отрубей: в 85 *см*³ пищевого масла добавляют 14 *см*³ воды, 10 *см*³ поверхностноактивных в-в, 50 *мг* витамина B_1, приготовляют эмульсию, которую смешивают с 1 *кг* рисовых отрубей. Полученную массу добавляют к 10 *кг* импортного риса, помещают в плотно закрытый сосуд, держат 3—12 час. и отделяют рис от отрубей.
А. Фрадкин

30725 П. **Аппарат для пропитки очищенного риса. Тиба, Иноуэ, Фукуда** [Икумори кагаку кабусики кайся]. Японск. пат. 2885, 17.04.56

Патентуется аппарат для пропитывания очищ. риса р-рами (напр., витамина B_1, B_2 и аминокислотами), обеспечивающий в процессе обработки цельность зерна и полное поглощение р-ра. Вращающийся центральный барабан, куда подается р-р, имеет на своей поверхности симметрично расположенные камеры для загрузки риса. В месте соединения барабана и камер вставлена металлич. сетка. При вращении барабана (½—2 об/мин.) р-р подается в нижнюю камеру, а из верхней вытекает в барабан. Приложено 6 схем.
А. Фрадкин

30726 П. **Обработка зерна и риса. Судзуки** Японск. пат. 2875, 17.04.56

Патентуется способ обработки очищ. зерна, импортного или находящегося на долгом хранении риса, для повышения вкусовых качеств и пищевой ценности. Муку или крахмал заливают водой, нагревают, получают клейкую массу, добавляют масло, растворимые в воде и масле витамины, тщательно перемешивают в высокоскоростной мешалке и получают молочно-белую вязкую массу. Массу смешивают с зерном, импортным рисом, несозревшим рисом, старым зерном: Пример: на 10 *кг* импортного риса берут 200 *см*³ воды и 16 *г* крахмала, смешивают, нагревают и получают клейкую массу, добавляют 90 *г* пищевого масла, если необходимо, витамины, растворимые в воде и масле, хлорофилл, Na-глутамат, закладывают в мешалку со скоростью 1000 об/мин., 6 мин. перемешивают и получают однородную молочно-белую клейкую массу, которую добавляют к 10 *кг* риса и оставляют стоять 25 мин.
А. Фрадкин

30727 П. **Автоматический тестоделитель с ножом, действующим от упора жгута теста в ролик. Хеферман** (Selbsttätige Teigteilmaschine mit durch Stranganschlag betätigtem Messer. Hefermann Heinz) [Raderborner Backofen- und Maschinenfabrik Karl Oppermann]. Пат. ФРГ 939562, 23.02.56

Патентуется автоматич. тестоделитель с упором жгута теста в ролик, соединенный системой весовых коромысел с запорным стержнем, ограничивающим ход ножа через собачку с пружиной на диске, несущем нож, и свободно вращающимся на валу. На противоположном от вала конце собачки делается наклонный кант с гладкой поверхностью для скольжения по ней запорного стержня и вывода собачки из зацепления с зубьями ведущего колеса; на собачке делают вырез непосредственно после канта для заскакивания в него стержня. Передние по направлению вращения стенки выреза и стержня должны быть скошены под острым углом и плотно прилегать друг к другу. Задний кант выреза должен быть высоким во избежание выскакивания стержня при застопоривании ножа. Приложены пояснительные схемы и чертежи.
А. Орлов

30728 П. **Приготовление крекеров с добавлением сыра. Муракам и,** Японск. пат. № 2873, 17.04.56

В тонкоразмолотую рисовую муку добавляют сыр, казеин, соевую муку, Na глутамат ароматизирующие в-ва, смешивают, варят на пару и толкут в ступке. Порошок раскатывают, формуют, охлаждают, сушат при 50°, поджаривают короткое время при 250—270°. Полученный продукт, вкусен, питателен, легко усваивается организмом. Пример. К 100 *г* рисовой муки добавляют 3—5 *г* казеина, 2 *г* соевой муки, 12—25 *г* твердого или мягкого сыра, 0,3 *г* Na глутамата, соль, ароматизирующие в-ва, иногда добавляют немного воды, перемешивают, варят на пару 40 мин. и толкут в ступке. Массу (содержание воды 35%) раскатывают валками, формуют и сушат при 50°. Изделие (содержание воды 15—20%) 5—7 мин. поджаривают при 250—270°.
А. Фрадкин

30729 П. **Подготовка орехов к удалению кожицы. Стейнер** (Process for preparing nuts for blanching. Steiner John) [The Kelling Nut Co.]. Канадск. пат. 516544, 13.09.55

Орехи обрабатывают паром при 100°, в течение 1—3 мин., а затем быстро сушат в течение 20—5 мин. при 126—143°. Сушку можно осуществлять контактированием орехов с нагретым в-вом при весовом соотношении 1 : 2.
З. Лебедева

30730 П. **Покрытие плодов и овощей защитной пленкой. Герикке** (Coating process for fruits and vegetables. Gericke Carl E.) [American Machinery Corp.] Пат. США 2755189, 17.07.56

Плоды или овощи моют и во влажном состоянии покрывают методом распыления восковой эмульсией при 32—49°. Влага на поверхности плодов собирается в крупные капли и стекает; дополнительного высушивания плодов не требуется. Эмульсия содержит 7—20% (лучше 10—14%) воска (минер., растительного или животного происхождения, натурального или синтетич. или их смеси) и 1—1,5% жирорастворимых поверхностноактивных в-в, и 80—92% нетоксичного неводн. р-рителя, не смешивающегося с водой. В случае добавления в состав пленки красящих в-в последние составляют 5% и в эмульсию вводится 15—25% воды. В качестве р-рителей применяют тяже-

лые минер. масла с вязкостью 335—345 сек. сейболта и ароматич. углеводороды, преимущественно ксилол с небольшим кол-вом крезолов, терпинеол, а также алифатич. р-рители. Органич. р-рители добавляют в кол-ве, достаточном для повышения растворимости смеси и для снижения вязкости минер. масла и воска. Состав смеси зависит от вида обрабатываемых плодов и овощей. Пример 1. Состав для покрытия томатов: бензина 5,75%, парафина 7,20%, терпинеола 7,2%, каменноугольного р-рителя 7,20%, минер. масла 71,55%, поверхностноактивного в-ва 1,1%. Пример 2. Состав препарата для покрытия цитрусовых плодов: карнаубского воска 4,5%, парафина 2,0%, каменноугольного р-рителя 42,5%, нефтяного р-рителя 42,5%, поверхностноактивного в-ва 1,5%.

Т. Сабурова

30731 П. Метод защиты персиков от порчи. Келлер (Method of inhibiting the development of decay in peaches, and the like. Keller Herman J.) [Brogdex Co.]. Пат. США 2755188, 17.07.56

Патентуется способ защиты от порчи во время транспортирования персиков или любых других плодов путем их помещения в атмосферу, содержащую в 1 *м*³ 50 *мл* трихлорэтана и 1,2—2,5 *мл* триэтиленгликоля. Последний смешивают с равным кол-вом трихлорэтана и испаряют с горячей поверхности при 204°. Присутствие трихлорэтана препятствует воспламенению трихлорэтиленгликоля. Остальное кол-во трихлорэтана выливают на дно вагона или помещают в открытый сосуд, откуда он испаряется в течение 24 час. Соотношение последних может колебаться от 20—40 ч. на 1 ч. Испарение указанных жидкостей производят после загрузки вагонов или автоприцепов ящиками с плодами. Через 7 дней после обработки партии плодов содержали 1,0% испорченных персиков; а контрольные партии — 80%. Т. Сабурова

30732 П. Усовершенствованный способ производства сушеного гранулированного картофеля. Тредуэй, Хейслер (Process for making unicellular dehydrated potato granules. Treadway Robert H., Heisler Edward G.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2750295, 12.06.56

Запатентован новый способ произ-ва сухого гранулированного картофеля, представляющего собой в готовом виде белый сыпучий порошок с влажностью < 7% и образующего при смешивании с горячим или холодным молоком или водой готовое к употреблению картофельное пюре. 2 ч. вареного протертого картофеля смешивают с 1 ч. этанола, при непрерывном размешивании отгоняют спирт с водой в вакууме при 50—55°, по мере испарения добавляют спирт или его пары, до удаления 60% от первоначального содержания влаги. К полученной кашице добавляют спирт, доводя его содержание до 80%, и фильтруют. Фильтрат содержит 20% воды, т. е. ~33% от ее первоначального содержания, влажность остатка после фильтрования 11%, остальное кол-во спирта испаряют размешиванием кашицы без подогревания и окончательно досушивают любым способом до влажности ⩽ 7% при 60—80°. Т. Сабурова

30733 П. Способ консервирования картофеля, в частности картофельного салата. Хеннинг (Verfahren zur Herstellung einer Kartoffelkonserve, insbesondere Kartoffelsalat. Henning Wolfgang). Пат. ФРГ 962400, 18.04.57

Патентуется метод производства консервированного картофельного салата. К очищ. нарезанному ломтиками картофелю добавляют небольшое кол-во соли, смешивают с подливкой или майонезом, закладывают в банки, герметически укупоривают и стерилизуют.

Т. Сабурова

30734 П. Метод консервирования фиников. Феррен (Method of canning dates. Ferren Robert P.) [American Can Co.]). Пат. США 2760872, 28.08.56

Патентуется способ обработки и консервирования в герметич. таре сухих и полусухих фиников для придания им сочности и улучшения их консистенции и вкуса. Финики с влажностью 13—22% закладывают в банки, добавляют такое кол-во воды, чтобы довести влажность готового продукта до 23—35%, укупоривают под вакуумом 254—635 *мм* рт. ст., пастеризуют при 77—88°, доводя т-ру содержимого банки до 71—77°, при этом финики приобретают требуемую влажность и консистенцию и ферменты инактивируются. Кол-во добавляемой в банку воды вычисляют по ф-ле: $A = W(M_2 - M_1)/(1 - M_2)$, где A — вес добавляемой воды, W — вес фиников, M_2 — заданная влажность фиников, M_1 — начальная влажность фиников.

Т. Сабурова

30735 П. Способ и установка для сгущения водных жидкостей. Тулмин (Verfahren und Einrichtung zur Konzentration von wässerigen Flüssigkeiten. Toulmin Harry Aubrey) [The Commonwealth Engineering Co.]. Швейц. пат. 314308, 31.07.56

Патентуется способ сгущения водн. жидкостей, напр. плодоягодных и овощных соков, путем их охлаждения и последующего отделения образовавшихся кристаллов льда на 3-корпусной установке. Установка состоит из вертикального вращающегося цилиндра, снабженного неподвижной рубашкой, внутри которой циркулирует охлаждающий рассол. Подлежащий сгущению сок распыляется на верхней части внутренней поверхности цилиндра и стекает вниз, попадая на сито, задерживающее образовавшиеся кристаллы чистого льда; частично сгущенный сок стекает вниз в приемник, откуда попадает во вторую аналогичную секцию и затем последовательно в третью. Т-ра охлаждающего рассола в первой секции —4°, во второй —12°, в третьей —24°. Скорость вращения барабана зависит от вязкости сгущаемой жидкости и тем больше, чем выше текучесть жидкости. Внутреннюю поверхность цилиндра периодически нагревают для удаления образовавшихся кристаллов льда. Дан схематич. чертеж установки. Т. Сабурова

30736 П. Способ получения стойкого сухого мяса. Кифер (Verfahren zur Herstellung von haltbarem Trockenfleisch. Kiefer Hans). Пат. ФРГ 962398, 18.04.57

Для получения сухого мяса, не только стойкого при хранении, но и сохранившего свою консистенцию и вкус, пласты свежего мяса толщиной ~ 5—8 *мм* без каких-либо консервирующих компонентов обогревают потоком горячего воздуха большой скорости движения с т-рой ~ 40%° до снижения влажности мяса до 14%. При этом режиме сушки только ~ 1% белков каогулирует, и при влажности мяса 14% микрофлора не развивается. А. Манербергер

30737 П. Сохранение цвета мяса тунца при замораживании. Ясуда [Тайё гёгё кабусики кайся]. Японск. пат. 2880, 17.04.56

Замороженный тунец для сохранения цвета мяса обрабатывают 0,4—0,05%-ным р-ром селитры или Na-нитрита и аскорбиновой или лимонной к-ты. Обработанный продукт сохраняет натуральный цвет мяса в течение трех месяцев. Пример. В 0,2%-ный р-р $NaNO_2$ и аскорбиновой к-ты в соотношении 1:1 при 3° на короткое время до образования ледяной корочки (глазури) погружают предварительно замороженный тунец. А. Фрадкин

30738 П. Увеличение объема табака и табачных продуктов. Бер (Puffing of tobacco and tobacco products. Baer John M.). Пат. США 2759858, 21.08.56

Патентуется способ увеличения объема табачного материала в результате его разбухания, что имеет особое значение при обработке жилок табака, так как ликвидирует вспышки жилок при сгорании в сигарете. Листовой табак или жилки, или резаный табак помещают в вакуум-камеру, понижают давление до 5—50 *мм* рт. ст., повышают давление, т-ру табака и его влажность, впуская в камеру пар (при давлении не выше атмосферного), а затем быстро создают вакуум, достаточный для снижения влажности и охлаждения табака, после чего в камере восстанавливают атмосферное давление. Для такой обработки табака применяют цилиндрич. вакуум-камеру, отделенную по всей площади торца опускающейся перегородкой от второй камеры, значительно большего объема; при выдвигании перегородки давление в вакуум-камере резко падает. Г. Диккер

30739 П. Табак. Роуленд (Tobacco. Rowland Ralph Lawrence) [R. J. Reynolds Tobacco Co.]. Пат. США 2766148, 9.10.56

Для улучшения аромата табака (вместо составления сложных смесей табаков) к нему добавляют 0,01—1,0% нелетучих в-в (при сгорании освобождающих летучие к-ты, обладающие запахом), напр. эфиров крахмала, целлюлозы, пектина, лигнина, декстрина, инулина, гликогена, гемицеллюлоз, пентозанов, гексозанов, камедей, глюкозидов, таннинов и к-т, имеющих 3—8 атомов С, напр., насыщ. алифатич. жирных к-т (пропионовая, *н*-масляная, изомасляная, *н*-валериановая, изовалериановая, 2-метилмасляная, *н*-капроновая, 4-метилвалериановая, 3-метилвалериановая, 2,2-диметилмасляная, 2-метилизовалериановая, гептановая, каприловая), ненасыщ. алифатич. жирных к-т (акриловая, кротоновая, винилуксусная, 4-метил-4-гексиновая, 5-метилсорбиновая), циклоалкановых или циклоалкеновых алифатич. к-т (циклопентанкарбоновая, циклогексанкарбоновая, циклопентануксусная, циклогексануксусная), ароматич. карбоновых к-т (бензойная, толуиловая), фенилуксусной к-ты. Предпочтительно применение эфиров алифатич. или алициклич. насыщ. монокарбоновых жирных к-т, содержащих 4—6 атомов С. Пример. 8,1 *г* сухого крахмала смешивают с 185 *мл* формамида при 80°, охлаждают смесь до ~20° и добавляют в нее 13 *г* пиридина, а затем 23 *г* 3-метилвалерианхлорида, оставляют смесь на 40 час., а затем вливают ее в 2500 *мл* охлажд. 2%-ной HCl. После фильтрации и 2-кратной промывки 95%-ным этанолом сухой остаток весит 7,3 *г*. 2—4 *мг* этого в-ва растворяют в 1 *мл* ацетона, спирта или эфира и опрыскивают сигарету из расчета 0,25 *мл* р-ра на 25 *пог. мм* сигареты и струей сжатого воздуха удаляют р-ритель. Г. Диккер

30740 П. Табак и добавляемое к нему вещество. Лар (Tobacco and an additive. Lahr Paul H.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2759859, 21.08.56

Для снижения содержания смол в дыме табака (взамен фильтров) применяют полиацетилен (купрен) в виде тонких завитых нитей диам. 0,1—1,0 μ, добавляемых в кол-ве от 2 до 4% к сухому весу табака. При скуривании 1/2 и 3/4 сигарет одинакового веса, изготовленных с добавкой купрена, в дым перешел соответственно 1,25% и 2,37% смол, а без купрена — 3,77% и 5,76%. Добавление купрена также смягчает вкус дыма и повышает горючесть табака. Г. Диккер

30741 П. Табачный продукт и метод стабилизации его влажности. Фрейнд, Домовс (Tobacco product and method of conditioning same. Freund Ernest H., Domovs Kelvin) [National Dairy Research Labs, Inc.]. Пат. США 2745775, 15.05.56

Патентуется применение в качестве стабилизатора влажности табака многоатомного спирта лактозита (в чистом виде или в смеси с глицерином или сорбитом), получаемого путем гидрогенизации лактозы. Пример. 200 *г* табака опрыскивают при 20° 200 *мл* 6%-ного р-ра лактозита, перемешивают в течение часа, сушат в токе воздуха при 5° и затем увлажняют в герметичной камере над 33,5%-ным р-ром H_2SO_4 в течение 72 час. Г. Диккер

30742 П. Фильтр для дыма табака. Статиа (Tobacco smoking article. Statia Edwin V. Sr.) [To Edward L. Chapman]. Пат. США 2755206, 17.07.56

Патентуется фильтрующий патрон, поглощающий из дыма выкуриваемого табака вредные в-ва (никотин, пиридин, пиколин, H_2S, метанол, NH_3, HCN, диметилпиридин, триметилпиридин), из хлопковой ваты, в середине которого помещена желатиновая или полиэтиленовая шаровидная капсюля с жидким пастообразным или желеобразным составом, содержащим органич. к-ты (дубильную, лимонную, винную), $FeSO_4$, $FeCl_3$, $FeC_4H_4O_6$ или другие подобные в-ва. Патрон заключен в оболочку из тонкого картона. На поверхности капсули имеются впадины для облегчения ее раздавливания. Перед закуриванием потребитель сжимает патрон, раздавливает капсулю и ее содержимое пропитывает вату патрона. Патроны могут быть присоединены к сигаретам при их изготовлении или вставляются в мундштуки. Патрон остается пригодным после неограниченного срока хранения. Г. Диккер

30743 П. Производство яблочного соуса. Граб (Method for the manufacture of apple sauce. Grab Eugene G.). Пат. США 2744016, 1.05.56

Патентуется поточный метод произ-ва яблочного соуса без предварительной сортировки яблок по размеру и удаления сердцевины, благодаря чему повышается содержание пектина в соусе и достигается более густая консистенция. Яблоки последовательно проходят следующие стадии переработки: сортировка плодов по качеству, мойка с применением моющих средств, удаление чашечки, выдерживание в течение 1 мин. в р-ре, содержащем 0,05% $NaHSO_3$, 0,05% $Na_2S_2O_3$, 0,05% аскорбиновой к-ты, 1% лимонной к-ты, 0,5% NaCl (аскорбиновая к-та тормозит процессы окисления, а остальные в-ва, содержащиеся в этом р-ре, инактивируют ферменты; могут быть применены другие в-ва, обладающие аналогичными свойствами), промывка водой, измельчение яблок, повторное погружение в такой же р-р, при этом вследствие разницы в уд. весе отделяются плодоножки и семена; повторное измельчение и погружение в такой же р-р (удаление остатков плодоножек и семян), промывка водой, шпарка острым паром под давлением на сетчатом транспортере без соприкосновения с конденсатом; смешивание с сахаром и добавление некоторого кол-ва конденсата в зависимости от густоты соуса, протирка, просмотр соуса на наклонном пластмассовом транспортере, разлив в тару. Предложена схема расположения оборудования. Т. Сабурова

30744 П. Новый вид соуса (Nouvel assaisonnement complexe) [Ets. Jules Parizot]. Франц. пат. 1123920, 1.10.56

Патентуется проз-во нового вида острого пастеризованного томатного соуса тонкой однородной консистенции. В состав соуса входит 28%-ная томатная паста, растительное масло, горчица и другие пряности. Полученную смесь пропускают через гомогенизатор, разливают в бутылки, пастеризуют при 90°. Примерная рецептура соуса: томатной пасты, содержащей 28% сухих в-в, 45 *кг*, горчицы дижонской 5 *кг*, масла рафинированного 5 *кг*, воды 32 *кг*, мясного экстракта 0,3 *кг*, сухого лука 0,15 *кг*, чеснока 0,1 *кг*, перца 0,1 *кг*, гвоздики молотой 0,4 *кг*, лаврового листа молотого 0,05 *кг*, приправы Метеор Паризо 10 *кг* (со-

став приправы (в %): жмыха белой горчицы 17, пряностей и перца молотого 0,5, NaCl 6,5, уксусной к-ты 3,6, виннокаменной к-ты 0,70, воды 71,7).
Т. Сабурова

30745 П. **Способ ускорения брожения сои. Муцуми.** Японск. пат. 1399, 27.02.56

К размоченному нелущеному рису и отрубям после обработки паром добавляют соевый солод, приготовляют закваску, добавляя немного воды и соли, приостанавливают развитие *Aspergillus oryzae*, продувают воздух и поддерживают нужную т-ру, добавляют р-р соли и соевый соус и оставляют на некоторое время. Пример. Промывают 15 *кг* необрушенного риса, замачивают, удаляют воду (получая 72 *кг* риса), добавляют 150 *кг* отрубей и оставляют на 1 час. Массу помещают в бак, пропаривают 5 час., удаляя запах отрубей, и получают 288,75 *кг* массы, из которой с добавлением соевого солода приготовляют закваску в течение 3 суток. В полученные 168,75 *кг* продукта добавляют р-р соли (соль 16,8 *кг*, вода 54 *л*) для прекращения развития *Aspergillus oryzae*. Для охлаждения нагревающейся массы пропускают воздух и выдерживают при 20—45° в течение 20 суток для развития дрожжей и молочнокислых бактерий. В массу добавляют 165,3 *кг* р-ра соли (19,5° Bé) и 285 *кг* соевого соуса, доводят т-ру массы до 30°, оставляют на 10 суток и после завершения брожения выдерживают еще 30 дней.
А. Фрадкин

См. также раздел *Техническая биохимия* (Выпуск Биологическая химия) **и рефераты:** Хим. состав пищевых продуктов 11650Бх. Определение инсектицидов в пищевых продуктах 29954. Аминокислоты белков пшеницы 10913Бх. Биохим. характеристика проса 11260Бх. Определение витамина В в зерновых продуктах 10836Бх. Пектин и органич. кислоты при созревании яблок 11248Бх. Ферменты в грушах при созревании и хранении 11249Бх. Остатки инсектицидов на овощах 29954, 29955. Баланс питательных в-в в молоке 11685Бх. Витамины в молочном жире 11022Бх. Витамин А в свиной печени 11023Бх. Витамин А в тканях рыб 11020Бх, 11021Бх. Изучение студня рыб 11329Бх. Токсичность гербицидов для рыб 29971. Пищевые добавки 11651Бх. СВ пищевой пром-сти 29231, 29232

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

(Часть 4)

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы *А. А. Жданов, Н. С. Левкина*

30746. **Пластмассы и их значение. Элёд** (Die Bedeutung der Kunststoffe. Elöd E.), Kunststoff-Rundschau, 1956, 3, № 3, 79—82 (нем.)

Обзор современных пластмасс и синтетич. волокон
Л. Песин

30747. **Химическое строение и свойства высокополимеров. Сметс** (Constitution chimique et propriété des hauts polymères. Smets G.), Ind. plast. mod., 1956, 8, № 2, 31—34; № 3, 39—42 (франц.)

Обзор. Рассмотрены факторы, влияющие на склонность высокополимеров к кристаллизации. Библ. 37 назв.
Л. Песин

30748. **Пластмассы в авиационной промышленности. Расселл** (Plastics in the aircraft industry. Summary of lecture. Russell E. W.), Rubber J., 1957, 133, № 15, 499—500 (англ.)

Кратко изложены требования к пластмассам для авиастроения, изучены поведение материалов при высоких скоростях и переменных т-рах и эрозия материалов дождевыми каплями.
Л. Петрова

30749. **Новые идеи в области конструкционных пластмасс для самолетостроения. Гордон** (Recent ideas in plastics for aircraft structures. Gordon J. E.), J. Roy. Aeronaut, Soc., 1956, 60, № 547, 476—481 (англ.)

Обзор работ, обосновывающих возможность получения конструкционных материалов повышенной прочности и теплостойкости, необходимых для дальнейшего развития авиации. Библ. 7 назв.
Л. Песин

30750. **Теплостойкие пластмассы для авиастроения. Шульц** (Warmfeste Kunststoffe für den Luftfahrzeugbau. Schulz R. W.), Luftfahrttechnik, 1957, 3, № 10, 218—223 (нем.)

Указаны требования к конструктивным пластмассам для авиастроения, возникшие в связи с большими скоростями современной авиации. Рассмотрены теплопроводность и теплостойкость усиленных пластиков из фенольных, полиэфирных и эпоксидных смол и зависимость физ.-мех. свойств этих материалов от т-ры, от продолжительности работы при высоких т-рах и от переменных нагрузок.
Л. Петрова

30751. **Резина и пластмассы как конструкционные материалы в области атомной энергетики. Бернс, Уэлс** (Rubber and plastics as materials of construction in the field of atomic energy. Burns R. H., Wells H.), Rubber and Plast. Age, 1956, 37, № 1, 33—34 (англ.)

Перечислены требования к конструкционным материалам, применяемым при работах с расщепляющимися продуктами, с точки зрения легкости загрязнения радиоактивными изотопами и возможности дезактивации. Для 10 материалов (пластмассы, резина, синтетич. волокно и краски) приведены значения остаточной радиоактивности после соприкосновения с р-рами смеси радиоактивных изотопов в воде или 10 н. HNO_3 и сушки при ~ 20° с последующей отмывкой водой, синтетич. моющими в-вами и комплексообразователями.
Ю. Дубинкер

30752. **Применение радиоактивного облучения в промышленности пластмасс. Робертс** (Radiation in the plastics industry Roberts R.), Plastics, 1956, 21, № 225, 116—117 (англ.)

Обзор возможности применения радиоактивных изотопов для инициирования полимеризации мономеров, получения привитых полимеров, вулканизации каучуков и получения сшитых полимеров повышенной теплостойкости.
Л. Песин

30753. **Применение пластмасс для изготовления литейных форм и инструмента. Валт** (Moulding and tooling applications of plastics. Walt N. T. van der), Industr. Rev. Africa, 1956, 8, № 1, 59—60 (англ.)

Рассмотрено применение пластмасс для изготовления оболочковых форм. Для цветных отливок рекомендуются мочевиноформальдегидные смолы, для черных — фенолформальдегидные. Приведены примерные составы смесей. Кратко рассмотрены примеры применения пластмасс для изготовления инструмента и различных приспособлений.
В. Гринблат

30754. **Пластмассы в литейном деле. Бартон** (Plastics in the foundry. Burton Harry), Canad. Plast., 1956, July, 26—31 (англ.)

Опыт применения литых и усиленных пластиков для изготовления литейных моделей и стержневых ящиков. В. Гринблат

30755. **Разработка нормалей на продукцию промышленности пластмасс. Ниче** (Zur Gütenormung von Kunststoff — Erzeugnissen. Nitsche Rudolf), Kunststoffe, 1956, 46, № 3, 91—95 (нем.; рез. англ., франц. исп.)

Обзор состояния работ по нормализации пластмасс и методов их испытания в ФРГ, США и технич. комитета № 61 Международной организации по стандартизации (ISO) в Женеве. Л. Песин

30756. **Испытание изделий из пластмасс. Мейзенбург** (Die Prüfung von Kunststoff — Formteilen. Meysenbug C. M.), Kunststoffe, 1956, 46, № 3, 95—97 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Краткий обзор методов испытания свойств пластмасс в соответствии со стандартами ФРГ. Подчеркнута разница между испытанием стандартных образцов и готовых изделий. Л. Песин

30757. **Вязко-механические представления в отношении испытания пластмасс. Дарлинг** (Visco — mechanical concept of plastics testing. Darling Leroy A.), Plastics Technol., 1956, 2, № 1, 17—21, 34 (англ.)

Динамические методы испытания пластмасс позволяют быстро и надежно охарактеризовать их поведение в условиях длительной эксплуатации. Л. Песин

30758. **Испытания на динамическое растяжение. Брэго** (Tensile-impact: a simple, meaningful impact test. Bragaw C. G.), Mod. Plastics, 1956, 33, № 10, 199—203, 206 (англ.)

Метод испытания на динамич. растяжение дает результаты, лучше согласующиеся с данными по ударной прочности готовых изделий, чем метод Изода. Описано приспособление для осуществления таких испытаний на маятниковом копре. Е. Хургин

30759. **Изучение процесса выдавливания расплавленных пластиков. Сообщение 1. Измерение вязкости полиэтилена. Йосида, Хаясида, Хигути, Окумура** (Yoshida T., Hayashida K., Higuchi Y., Okumura T.), Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 2, 86—90 (японск.; рез. англ.)

Получены характеристики текучести полиэтилена с мол. в. 23000 для 160—200° с помощью небольшой шнекмашины. Вычислялось давление на пластмассу при выдавливании и измерялась скорость ее истечения. Было получено соотношение между скоростью истечения и давлением; в соответствии с этим соотношением были вычислены по методу Сакурада — Сонетри константы текучести в реологич. ур-нии: $-dv/dr = (\tau + m\tau^n)/\eta^*$, где $-dv/dr$ — градиент скорости, m, n и η^* — константы текучести, а τ — напряжение сдвига. Отмечаются следующие преимущества описанного метода: 1) шнек обеспечивает равномерный нагрев и перемешивание массы; 2) возможны непрерывные измерения; подача и замена материалов несложны; 3) не происходит изменения скорости хода поршня, как это имеет место в аппаратуре с поршнем и цилиндром. Дается схема применявшейся аппаратуры. С. Шишкин

30760. **Течение термореактивных пластмасс в области температур от 100 до 170° С во время отверждения. Лидман** (Das Fließverhalten von Duroplasten im Temperaturbereich von 100 bis 170° C während der Aushärtung. Liedmann Rudolf), Plaste und Kautschuk, 1956, 3, № 2, 27—32 (нем.)

Вязкость термореактивных пластмасс определяли в абс. единицах (*пуаз*) на пластометре с параллельными плитами, так как этот тип наиболее подходит для измерения больших значений вязкости и дает возможность использовать плиты как электроды для ВЧ-подогрева. Т-ру замеряли в средней плоскости образца и в середине плиты. Изучались прессмассы с содержанием фенольной смолы 35 и 50% и с древесной мукой в качестве наполнителя, а также типа «меладур». Таблетки имели диам. 3 *см* и высоту 0,6—1 *см*. Применение пластометра описываемого типа позволяет легко устанавливать влияние различных переменных на ход процесса прессования. В. Гринблат

30761. **Стойкость к поверхностной дуге. Маттеа** (Resistenza agli archi superficiali. Mattea A.), Materie plast., 1956, 22, № 2, 131—133 (итал.)

Предложен метод определения дугостойкости пластмасс приливанием в пространство между электродами, прилегающими к поверхности испытуемого образца (напряжение до 600 *в*), капель 0,1%-ного р-ра NH_4Cl. Выраженная в кол-ве капель весом по 10 *мг* до возникновения дуги дугостойкость пластмасс фенольных с древесной мукой, фенольных с асбестом, мочевинных и меламиновых, соответственно: при 300 *в* 5; 12; 150; 150; при 600 *в* 2; 6; 150; 150. Л. Песин

30762. **Эволюция полиэтилена. Технические аспекты. Тибо** (Evolution du polyéthylène. Aspects techniques. Thibaut Louis C.), Ind. plast. mod., 1956, 8, № 2, 35—37 (франц.)

Обзор произ-ва полиэтилена во Франции. Свойства полиэтилена объясняются с точки зрения его строения. Л. Песин

30763. **Полимеризация этилена при низких давлениях цикличным и непрерывным методами. Егоров Н. М., Архипова З. В., Веселовская Е. В., Левина А. А., Семенова А. С., Булавский А. Г., Андреева И. Н.**, Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 3, 398—399

Проверены и подтверждены литературные данные о возможности получения высокомолекулярных полимеров этилена при низких давлениях с использованием в качестве катализатора смеси $Al(C_2H_5)_3$ (I) и $TiCl_4$ (II). Установлено, что соотношение вводимых в р-цию I и II является основным средством управления р-цией полимеризации и получения полимеров заданных свойств; оптимальное молярное соотношение I и II (в бензине — «галоша») 1 : 1. Увеличение кол-ва II приводит к повышению скорости р-ции и выхода полимера, снижению расхода I и снижению степени полимеризации, уменьшение — к получению чрезвычайно высокомолекулярных продуктов, не поддающихся дальнейшей переработке. Разработана технология полимеризации этилена при низком давлении цикличным и непрерывным методами. Полимеры, полученные по обоим методам, идентичны по свойствам и обладают повышенными прочностью, жесткостью и теплостойкостью по сравнению с обычным полиэтиленом. В. Гельперина

30764. **Каталитические системы «Марлекс». Кларк, Хоган, Банкс, Ланнинг** (Marlex catalyst systems. Clark Alfred, Hogan J., P., Banks R. L., Lanning W. C.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 7, 1152—1155 (англ.)

Cr_2O_3 на носителе из $SiO_2 — Al_2O_3$ (90 : 10) катализирует полимеризацию 1-олефинов: этилена (I), пропилена, 1-бутена, 1-пентена и гексена, а также разветвленных олефинов, в которых разветвление находится не ближе положения 4 по отношению к двойной связи, и содержащих не более 8 атомов С (4-метил-1-пентен). I полимеризуют в углеводородных р-рах (конц 2—4%) при т-рах 110—170° и давл. 28—35 *кг/см²* с 100%-ным выходом. Катализатор при-

меняют в виде гранул или порошка (2,5% Cr_2O_3 от веса $SiO_2 — Al_2O_3$); в последнем случае р-р перемешивают. Снижение т-ры полимеризации и повышение давления приводит к росту мол. веса (100 000 при 110° и 25 000 при 170°). С ростом длины молекулы 1-олефина реакционная способность уменьшается; выход полимера снижается до 91% для 1-пентена и до 40% для 1-гексена. Сополимер I с пропиленом (90 вес.% I) с мол. в. 65 000 получен при 110°. Сополимеры I с малыми кол-вами 1-олефинов обладают повышенной гибкостью и улучшенными механич. свойствами.

С. Каменская

30765. **Свойства полиэтилена «Марлекс 50». Джонс, Бок** (Properties of Marlex 50 ethylene polymer. Jones R. Vernon, Boeke P. J.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 7, 1155—1161 (англ.)

Сопоставлены свойства полиэтилена «Марлекс 50» (см. пред. реф.), обычного полиэтилена и других полимеров.

С. Каменская

30766. **Поливинилхлоридные смолы. Часть I. Виниловые полимеры и сополимеры. Уэллинг** (Polyvinyl chloride resins. Part I. Vinyl polymers and copolymers. Welling M. S.), Adhesives and Resins, 1957, 5, № 9, 105—110 (англ.)

Обзор свойств и способов получения поливинилхлорида и его сополимера с винилиденхлоридом. Произ-во поливинилхлорида в Англии в 1956 г. составило 55 тыс. *т*, в 1957 г ~ 75 тыс. *т*.

В. Гельперина

30767. **Испытания труб из поливинилхлорида на кручение при низких температурах. Оура.** Тэйон кагаку, буцури-хэн. Low Temperat. Sci., 1955, Ser. A. № 14, 135—148 (японск.; рез. англ.)

Испытания труб из непластифицированного поливинилхлорида на кручение производили при 20, 0 и —20°. В момент приложения нагрузки труба деформировалась упруго, после чего наблюдался крип. В первом периоде крипа скорость увеличения угла скручивания постепенно уменьшалась, достигая некоторого минимума, после чего увеличивалась в возрастающей степени. Модуль упругости при упругой деформации мало зависит от т-ры; наоборот, крип сильно зависит от т-ры. Приведены данные о прочности труб при разных т-рах.

Е. Хургин

30768. **О некоторых характеристиках поливинилхлорида для пластизолей. Перад** (Sur quelques aspects des chlorures de polyvinyle pour plastisols. Peyrade J.), Rev. gén. caoutchouc, 1956, 33, № 5, 427—430 (франц.; рез. англ., нем., исп., итал.)

Рассмотрены свойства и применение поливинилхлоридных паст и основные характеристики поливинилхлорида для их изготовления.

Л. Песин

30769. **Морозостойкость поливиниловых композиций. Пруст** (La tenue au froid des compounds vinyliques. Proust A.), Plast. inform., 1956, 7, № 129, 10, 12 (франц.)

Применение пластификатора с низшей т-рой замерзания не гарантирует улучшения морозостойкости поливинилхлоридных композиций. Напр., морозостойкость поливинилхлоридной пленки, пластифицированной диоктиладипинатом (т. зам. —75°), хуже чем у пленки, пластифицированной диоктилсебацинатом (т. зам.—48°). Как правило, наилучшую морозостойкость обеспечивают пластификаторы, вязкость которых мало меняется с т-рой; для придания композициям заданного сочетания свойств рекомендуется применять смеси пластификаторов.

Л. Песин

30770. **Вестолит S — суспензионный поливинилхлорид. Вик, Кёниг** (Vestolit S ein Suspensions — Polyvinylchlorid. Wick Georg, König Helmut), Kunststoffe, 1957, 47, № 6, 299—302 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Вновь разработанный суспензионный полимер «вестолит S» может быть использован для замены эмульсионного поливинилхлорида. Полимер, имеющий значение К > 170, перерабатывают с пластификаторами, а при К 50—65 — без пластификатора, что открывает новые возможности для применения поливинилхлорида в произ-ве жестких труб, пленок и лент.

В. Гельперина

30771. **Новый сополимер. Калькхоф-Розе, Лауренти** (Un nuovo copolymero. Kalkhof Rose Walter, Laurenti Giorgio), Ingegneria chim., 1956, 5, № 1, 12—14 (итал.)

Дана характеристика нового сополимера поливинилхлорида, выпущенного фирмой Калькхоф (ФРГ) для произ-ва долгоиграющих грампластинок.

Л. Песин

30772. **Тефлон. Получение, свойства, переработка, применение. Штёкхерт** (Teflon. Tillverkning.— Egenskaper.— Bearbetning.— Användning. Stoeckhert Klaus), Plastvärlden, 1956, 6, № 1, 3—5, 8, 10—11, 13—14 (шведск.)

Обзор.

Л. Песин

30773. **Выдавливание паст из тефлона. Томпсон, Стейблер** (Paste extrusion. Thompson Wallace B., Jr, Stabler Robert E.), Mod. Plastics, 1956, 33, № 6, 115—120, 122—125 (англ.)

Разработан метод получения тонкостенных труб из тефлона выдавливанием. Порошок тефлона смешивают с лигроином или белым маслом (16—20%), из полученной массы прессуют под давл. 7—21 *кГ/см²* цилиндрич. заготовку, из которой выдавливают на поршневом экструдере изделие, подсушивают его при 95—300°, спекают и охлаждают. Этим методом можно получать трубы с толщиной стенки от 0,25 до 2,5 *мм*. Приведено подробное описание технологии произ-ва труб и перечень возможного брака изделий, с указанием причин и способов его устранения.

Е. Хургин

30774. **Применение пластмасс для очковых линз. Бронсон** (The use of plastic for spectacle lenses. Bronson L. D.), Opt. J. and Rev. Optom., 1956, 93, № 1, 38—39 (англ.)

Обзор. Применение аллиловых смол для изготовления литьем и прессованием очковых линз для применения в противогазах, защитных очках и т. д.

Л. Песин

30775. **Термореактивные пластмассы. Сулима** (Tłoczywa termoutwardzalne. Sulima Tadeusz), Przegl. elektrotechn., 1955, 31, № 10—11, 629—632 (польск.)

См. РЖЭ, 1956, 11839

30776. **Применение ненасыщенных полиэфирных смол. Шварц** (Mise en oeuvre des polyesters non saturés. Schwartz M.), Ind. plast. mod., 1956, 8, № 3, 34—37 (франц.)

Обзор свойств, методов переработки и применения ненасыщ. полиэфирных смол.

Л. Песин

30777. **Новейшие физические и химические аспекты технологии полиэфирных смол. Хейс, Рид, Воп** (Some new chemical and physical aspects of polyester resin technology. Hayes B. T., Read W. J., Vaughan L. H.), Chemistry and Industry, 1957, № 35, 1162—1170 (англ.)

Обзор литературы по улучшению свойств и технологии изготовления ненасыщ. полиэфирных смол, в частности, по повышению их гибкости, химстойкости, светостойкости и теплостойкости и получению негорючих смол.

В. Гельперина

30778. **Пресскомпозиции на основе полиэфирных смол.**— (Reinforced polyester premixes.—), Australas. Manufacturer, 1956, 41, № 2091, 84, 86, 89—90, 100, 102, 104 (англ.)

Приведены рецептура, технология изготовления и переработки и свойства пресскомпозиций на основе полиэфирных смол.

С. Иофе

30779. **Эпоксидные смолы и возможности их применения в качестве адгезионных композиций.** Ивлиев Н. Н., Гузанова Г. М., Тр. Гос. центр. н. и. ин-та технол. и организ. произ-ва, 1957, вып. 1 (5), 46—67

Исследовалась пригодность композиций из эпоксидной смолы ЭД-6 для изготовления клеев холодного и горячего отверждения. Испытывалось влияние на прочность клеевых швов отвердителей, наполнителей, температурного режима отверждения, термообработки. Наивысшей прочностью обладают клеи горячего отверждения, содержащие в качестве отвердителя 4% дициандиамида или 30% меламина (прочность на срез для стали 250 *кг/см²*, для алюминия 40—50 *кг/см²*). Введение наполнителей увеличивает теплостойкость клея, снижая прочность. При холодном отверждении прочность шва снижается в 2,5—3 раза. Клеевой шов после отверждения водостоек, вибростоек, имеет хорошие диэлектрич. свойства. Исследованные составы пригодны для приклеивания твердых сплавов к резцам, для изготовления штампов, исправления пороков литья, для обволакивания намоточных изделий и т. д.
В. Гельперина

30780. **Теплостойкость эпоксидных смол, модифицированных полисульфидами.** Бреслау (Heat — distortion properties of polysulfide polymer — modified epoxy resins. Breslau Alan J.), Plastics, Technol., 1957, 3, № 4, 291—299 (англ.)

При изучении эпоксидных смол, модифицированных полисульфидами, установлено, что наивысшей теплостойкостью обладают смеси низкомолекулярных эпоксисмол с 25—40% низкомолекулярного полисульфида (мол. в. 1000), при применении в качестве отвердителей ароматич. аминов (метафенилендиамин, 4,4"-метилендианилин). Отвердители, дающие наивысшую теплостойкость с немодифицированными смолами (пиромеллитовый и гексахлорэндометилентетрагидрофталевый ангидриды), не дают тот же эффекта с модифицированными смолами. Теплостойкость увеличивается со снижением мол. веса и разветвленности полисульфида и с увеличением функциональности амина. Исследовано также влияние на теплостойкость конц-ии и мол. веса отвердителя, времени термообработки, а также применения для модификации полиэфирных смол. Описан оригинальный прибор для измерения теплостойкости.
В. Гельперина

30781. **Разработка режима процесса производства фенольных смол.** Хаммесфар, Джонсон, Джонсон, Селцер (Phenolic resin process design. Hammesfahr F. W., Johnson D. C., Johnson S. N., Seltzer S.), Mod. Plastics, 1956, 33, № 6, 139—142, 144, 149—150, 152, 248, 250 (англ.)

Сделана попытка отыскать простые аналитич. характеристики резольных смол, связанные, с одной стороны, с их качеством, а с другой стороны, с условиями проведения процесса их произ-ва. Показано, что т-ра плавления, склонность к комкованию размолотой смолы при хранении, плавкость и способность размалываться находятся в тесной связи с временем полимеризации на плитке при 150°, которое является поэтому важнейшей характеристикой смолы. В случае новолачных смол вместо этого может быть определена вязкость смолы при стандартных т-ре и содержании воды. Вторая важная характеристика — влажность смолы — может быть определена с помощью диаграммы Дюринга. Знание этих простых лабор. показателей позволяет предсказывать эффект различных изменений режима произ-ва, анализировать операционные записи, избегать ошибок и выбирать оптимальные условия процесса.
Е. Хургин

30782. К вопросу **образования мочевиноформальдегидных смол.** Элерс (Zur Harzbildung aus Harnstoff und Formaldehyd. Ehlers Joh. F.), Kunststoff — Rundschau, 1956, 3, № 6, 193—196 (нем.)

Общим для мочевино- и фенолформальдегидных смол является образование $\text{-}CH_2\text{-}$ и $\text{-}CH_2OCH_2\text{-}$ мостиков. Однако у первых $\text{-}CH_2\text{-}$ мостики образуются при конденсации в щел. среде, а $\text{-}CH_2OCH_2\text{-}$ мостики — в кислой; для вторых отношение обратное. Различие в поведении метилольных производных связано в случае фенольных смол с различным положением $\text{-}CH_2OH\text{-}$ групп в ядре, а в случае мочевинных смол с асимметрией молекулы мочевины и симметризацией первичных продуктов конденсации.
Л. Песин

30783. **Прессовочные аминопласты.** Ножичка, Шульц (Aminoplastpreßmassen. Nozicka F., Schulz W.), Prakt. Chem., 1957, 7, № 2, 56—58 (нем.)

Обзор.
Л. Песин

30784. **Модифицированные анилиноформальдегидные смолы.** Долтон, Фицджералд (Modified aniline — formaldehyde resins. Dalton L. K., Fitzgerald J. S.), Austral. J. Appl. Sci., 1955, 6, № 3, 344—352 (англ.)

Исследованы некоторые физ.-мех. свойства анилиноформальдегидных смол, модифицированных для повышения их текучести. Смолы получали при соотношении CH_2O к анилину от 1,15 до 1,35. Для модификации применяли бензиланилин (10 и 20%) или фурфурол (8,10 и 16% с добавкой в некоторых опытах 2,5% параформа). Бензиланилин значительно повышает текучесть смолы, но снижает прочность на разрыв и т-ру деформации. Поэтому его можно добавлять в кол-ве $\leqslant 10\%$. При добавке фурфурола прочность повышается, но повышение текучести меньше, чем при добавке бензиланилина. Добавка к фурфуролу параформа, не снижая текучести, повышает скорость отверждения смолы, что позволяет применить литье под давлением. Повышение текучести коагуляцией в сильнощел. среде приводит к снижению механич. прочности запрессовок.
С. Шишкин

30785. **Новый высокомолекулярный полимер капролактама с низким содержанием мономера.** Холл (Et nyt højmoleculaert monomerfattigt nylon-6-polymerisat. Hall H. C.), Plastic, 1956, 6, № 3, 38—39 (датск.)

Новый тип поликапролактама, «грилон R 50», благодаря высокой вязкости расплава, можно успешно перерабатывать выдавливанием в трубы, шланги и другие профили; можно изготовлять бутыли выдуванием. Дана характеристика червячного пресса и приведен режим переработки. При 250° новый полимер имеет вязкость 6000 *пуаз* против 350 *пуаз* обычного поликапролактама («грилон F 35»).
Л. Песин

30786. **Исследование термообработки изделий из полиамидов. Часть I. Проверка некоторых существующих методов термообработки. Часть II. Физическая обработка поверхности.** Ольсен (Erfahrungen mit der Nachbehandlung von Polyamid-Formteilen. I. Teil: Untersuchungsergebnisse bei einigen bekannten Nachbehandlungsverfahren. II. Teil: Physikalische Oberflächenbehandlungen. Olsen Björn), Kunststoffe, 1956, 46, № 3, 131—134; № 11, 540—544 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

I. Исследованы некоторые известные методы термообработки изделий из полиамидов: нагревание в белом минер. масле при 120°; в CO_2 при 120°; в проточном водяном паре при 100°; в соляной ванне при 150°. Для сравнения испытаны необработанные образцы. Установлено влияние различных методов термообработки на цвет, форму, размеры, твердость, механич. свойства, мол. вес и влагопоглощение образцов.

II. Обработка поверхности изделий из полиамидов ИК-облучением (0,8 *вт/см²* в течение 20—60 сек.) или обдувкой горячим газом (230—280°) значительно улучшает вид поверхности и существенно уменьшает коэф. трения при смазке маслом по сравнению с контрольными образцами. Л. Песин

30787. **Простой метод идентификации торговых марок полиамидов. Штюлен, Хорн** (Eine einfache Methode zur Unterscheidung handelsüblicher Polyamide. Stühlen Ferdinand, Horn Heinrich), Kunststoffe, 1956, 46, № 2, 63—65 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Предлагаемый качеств. метод основан на различной растворимости к-т, образующихся при гидролизе полиамидов 6 н. HCl в запаянных трубках, и на определении т-р плавления как этих к-т, так и самих полиамидов. В таблицах даны требуемые характеристики полиамидов и соответствующих к-т и состав применяемых в ФРГ торговых марок полиамидов. Л. Песин

30788. **Полиуретановые смолы. Абботсон, Уотерс** (Polyurethane resins. Abbotson W., Waters R. B.), Plastics Inst Trans. and J., 1957, **25**, № 60, 95—105. Discuss., 105—107 (англ.)

Реакция изоцианатных групп с гидроксильными и карбоксильными группами полиэфирных смол используется для получения полиуретановых пенопластов, применяемых для теплоизоляции, изготовления слоистых материалов с низким уд. весом, для придания незатопляемости судам. Жесткие пенопласты на основе 2,4-толуолдиизоцианата имеют прочность на сжатие 3—10 *кг/см²* при уд. в. 0,03—0,13 *г/см³*, обладают высокой адгезией к дереву, стали, алюминию, поливинилхлориду. Горючесть пен снижается добавлением β-трихлорэтилфосфата, фосфатов Mg и аммония, окиси Sb. Теплостойкость 110°. Пены устойчивы к действию смазочных масел, нефти, морской воды, каустика. Заливочные составы из касторового масла и 2,4-толуолдиизоцианата отверждаются при нормальной т-ре или при 60—100°, имеют низкую упругость в интервале —80+125°, хорошие диэлектрич. свойства. Полиуретановые водостойкие покрытия для ткани из найлона и терилена придают ей высокие диэлектрич. свойства в тропич. условиях и стойкость к органич. р-рителям. В. Гельперина

30789. **Применение силиконов в современной технике. Ницше** (Silikone und ihr heutiger Stand in der Technik, Nitzsche S.), Elektrotechnik und Maschinenbau, 1957, **74**, № 15—16, 325—326 (нем.)

Обзор развития применения кремнийорганич. соединений в качестве гидрофобизирующих составов, гидравлич. жидкостей, смазок, каучука, лаков, эмалей, пластмасс в различных отраслях техники, особенно в электротехнике, в условиях высоких т-р и влажности. В. Гельперина

30790. **Эфиры одноатомных спиртов, как пластификаторы для поливинилхлорида. Вюрстлин, Клейн** (Ester monofunktioneller Alkohole als PVC — Weichmacher. Esteres de alcoholes monofuncionales como plastificantes de policloruro de vinilo. Würstlin Franz, Klein Hermann), Kunststoffe, 1956, 46, № 1, 3—8 (нем.; рез. англ., франц., исп.); Rev. plást., 1956, 7, № 38, 69—77, 90 (исп.)

Сравнивались 3 основные свойства пластификаторов (П): пластифицирующая способность (ПС), растворяющая способность (РС) по отношению к поливинилхлориду (I) и совместность с I. Исследования проводили с эфирами алифатич. моно- и дикарбоновых к-т, так как эфирные группы обусловливают РС и совмещаемость с I в ∼ 90% П. Испытаны эфиры двуосновных к-т от щавелевой до себациновой и одноатомных спиртов от метилового до октилового; их хорошая ПС не может быть достаточно использована, так как эфиры с мол. в. < 300—350 обладают высокой летучестью, а при мол. в. > 400 плохо совмещаются с I. Повышение РС и совмещаемости П с I достигали введением в них дополнительных полярных групп, напр. заменой центральной CH_2-группы азелаиновой к-ты на O или S или введением Cl в спиртовый радикал. Резкое снижение т-ры помутнения достигали при применении диалкиловых эфиров *о*-фталевой к-ты. ПС соединений, содержащих алкильные группы с разветвленной цепью, ниже, чем соединений с нормальной цепью. С. Шишкин

30791. **Пластификаторы для поливинилхлорида. Свойства линейных тетраэфиров. Неедлый, Готвейс** (Změkčovadla pro polyvinylchlorid. Vlastnosti lineárních tetraesterů. Nejedly Emil, Gottweis Jiří), Chem. průmysl, 1957, 7, № 8, 438—442 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Исследовалась пригодность насыщ. линейных тетраэфиров общей ф-лы $ROCOCH_2OCOR'COOCH_2COOR$, где R — алкил или циклогексил, а R′ — алифатич. или циклич. бирадикал, в качестве пластификаторов для поливинилхлорида. Проверялись растворимость поливинилхлорида в пластификаторе, стабильность системы полимер-пластификатор, пластифицирующий эффект, летучесть и морозостойкость. Оптимальные свойства имеют полиэфиры с разделенными полярными группами, имеющие на концах цепи алифатич. радикалы с 4 атомами С; наличие такой структуры придает соединению свойства пластификатора. В. Гельперина

30792. **Шлифовальные круги из пластмасс для приготовления образцов для металлографических исследований. Хадрелл, Сайкс, Мотт** (Plastic laps for the preparation of specimens for metallographic examination. Haddrell V. J., Sykes E. C., Mott B. W.), J. Inst. Metals, 1956, **84**, № 5, 112—114 (англ.)

Для изготовления микрошлифов металлов предложено вместо шлифовальных кругов из воска или Pb применять круги, отпрессованные из порошка абразива с 25—33% полиэтилена; при полировке травлением рекомендованы диски из полиэтилена, покрытые териленовой тканью. Л. Песин

30793. **Быстрый метод подбора добавок, понижающих вязкости пластизолей. Паттон, Холл** (Rapid screening of plastisol viscosity depressants. Patton Temple C., Hall Frederick M.), Plastics Technol., 1956, **2**, № 1, 22—23, 34 (англ.)

Предложен простой и быстрый метод оценки эффективности добавок для понижения вязкости поливинилхлоридных пластизолей. Найдено, что монорицинолеат полиэтиленгликоля 200 является весьма эффективным «депрессантом». Л. Песин

30794. **Свойства и переработка некоторых литьевых термопластов. Рём** (Propiedades y elaboración de los materiales termoplásticos para inyección producidos por la Farbenfabriken Bayer. Röhm), Plásticos, 1956, 3, № 14, 30, 33—38, 49 (исп.)

Обзор физ.-мех. и диэлектрич. свойств литьевых пластмасс «целлидор» (сложные эфиры целлюлозы) и «дуретан» (полиамиды и полиуретаны). Указаны особенности переработки в изделия различными способами. Л. Песин

30795. **Стеклопластики. Касперович** (Żywice syntetyczne z włóknem szklanym. Kasperowicz Witold), Przegl. techn., 1957, 78, № 12, 491—493 (польск.)

Обзор свойств и применения стеклопластиков на основе фенольных и полиэфирных смол, а также их значения для экономики Польши. В. Гельперина

30796. **Смолы для усиленных пластиков. Скейст** (What's happening in resins for reinforced plastics.

Skeist Irving), Mod. Plastics, 1957, 34, № 6, 83—88, 207, 209, 212—214, 217, 218—220 (англ.)

Обзор методов получения, свойств, направлений технич. и промышленного развития и отдельные примеры применения фенольных, полиэфирных и эпоксидных смол для усиленных пластиков. Библ. 9 назв.

Л. Петрова

30797. **Конструкции из пластмасс. Халберт** (Plastics structures. Hulbert G. C.), J. Roy. Aeronaut. Soc., 1956, 60, № 542, 114—120 (англ.)

Обзор. Рассмотрены факторы, препятствующие более широкому применению стеклопластиков в силовых конструкциях, и намечены пути их устранения.

Е. Хургин

30798. **Отчет технического комитета T-1J по конструкционным пластикам для нефтепромыслов.—** (Status report of NACE technical unit committee T-1J on oil field structural plastics.—), Corrosion, 1956, 12, № 3, 73—76; № 6, 69—72 (англ.)

Обсуждены результаты эксплуатационных испытаний труб из сополимеров стирола, стеклопластиков и ацетобутирата целлюлозы и резервуаров из полиэфирного и эпоксидного стеклопластиков. Приведены также результаты лабор. и полевых испытаний труб и резервуаров.

Л. Песин

30799. **Плоские и волнистые плиты из полиэфирных усиленных стеклопластиков. Современный строительный материал для хорошего освещения и облучения солнцем. Брунсвик** (Polyester-Glasfasertafeln und -Wellplatten. Ein moderner Baustoff für gute Belichtung und Besonnung. Brunswik C. v.), Kunststoffe, 1957, 47, № 10, 580—582 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассмотрены свойства, методы изготовления и склеивания плоских и волнистых плит из полиэфирных стеклоусиленных пластиков, а также применение этого строительного материала в высотном и индустриальном строительстве, во внутренней отделке помещений и для кровель.

Л. Петрова

30800. **Замечания о конструировании изделий из усиленных стеклопластиков. Райт, Дауман** (Design notes for glass reinforced plastics. Wright J. H., Dowman R. D.), Aircraft Engng, 1957, 29, № 344, 319—326 (англ.)

Усиленные стеклопластики на основе полиэфирных, эпоксидных, фенольных и силиконовых смол оцениваются как материалы для авиаконструкций. Рассмотрены физ.-хим. и технологич. свойства исходных смол, стеклоткани и стеклопластиков, даны рекомендации по подбору материалов и конструированию изделий.

Л. Петрова

30801. **Новые способы производства различных труб и профильных изделий из полиэфирного стеклотекстолита. Тавьер** (Les nouveaux procédés de fabrication des tuyaux, tubes de canalisation et profilés en résines polyesters stratifiées. Tavière J. A.), Corros. et anticorros., 1956, 4, № 7, 259—262 (франц.)

Новый способ произ-ва труб из полиэфирного стеклотекстолита состоит в навивке скрещенных нитей на оправку. Различные профили можно получать, исходя из цилиндрич. рукавов. Рассмотрено применение описанных изделий в авиации и других областях техники.

Л. Песин

30802. **Полиэфирные стеклопластики. Боде** (Glasfaserarmiertes Polyesterharz. Bode Karl-Heinz), Maschinemarkt, 1957, 63, № 78, 19 (нем.)

Описаны различные способы ремонта кузовов при помощи полиэфирных смол, усиленных стекловолокном. Приведены данные о необходимых материалах и инструменте и указания по проведению ремонта.

Л. Петрова

30803. **Изделия из слоистых пластиков, комбинированных с другими материалами. Скоу** (Plastics laminates bonded to other materials. Skow Norman A.), Mater. and Methods, 1957, 54, № 4, 118-121 (англ.)

Даны примеры применения комбинаций фенольных и полиэфирных текстолитов и стеклотекстолитов с алюминиевыми сплавами, сталью, каучуком, вулканизированной резиной, ацетилцеллюлозной и полиэфирной пленками для изготовления электротехнич. и механич. деталей.

В. Гельперина

30804. **Нанесение пленки поливинилхлорида на металл. Уинтермьют** (Lamination of vinyl film to metal. Wintermute Glenn E.), Brit. Plast., 1957, 30, № 7, 289—292 (англ.)

Пленка поливинилхлорида наносится на предварительно фосфатированную и покрытую клеем винилового типа поверхность металла при 190—205° и при давлении валков 2,8—4,2 *кг/см²*. Разработан новый материал «пластил», обладающий повышенной стойкостью к сдиранию пленки. Он может подвергаться всем видам механич. обработки без нарушения целостности пленки, устойчив к кипящей воде и глицерину при 200°. Применяется для изготовления мебели и как кровельный материал.

В. Гельперина

30805. **Синтетические волокна в качестве усиливающих наполнителей для пластмасс. Грин, Мейс** (Synthetic fibre reinforced thermosetting resins. Green John G., Jr, Mays George W.), Rubber and Plast. Age, 1957, 38, № 10, 861, 863—864, 866 (англ.)

Синтетические волокна: найлон, полиэфирное волокно «дакрон» и акриловое волокно «орлон» были применены для получения усиленных пластиков. Пластмассы, полученные прессованием в металлич. формах при т-ре 120 и давл. ~3,5 *кг/см²* сшитых матов из синтетич. волокон и полиэфирной смолы, отличаются лучшими, чем у стеклопластика диэлектрич. свойствами, погодо- и химстойкостью: после 20 недель пребывания в 40%-ной H_2SO_4 при 50° прочность на растяжение и удар для полиэфирного стеклопластика падает на 75%, а для материала с «орлоном» практически не меняется. Подобные композиции могут использоваться для прессования деталей сложной конфигурации, с острыми углами и для кислотостойких покрытий.

Л. Петрова

30806. **Вулканизированная фибра — широко применяемый слоистый пластик. Макадат** (Vulcanized fibre — the laminated plastic with a million uses. Macadam John), Plastics Ind., 1956, 14, № 1, 10—14, 16, 17, 40 (англ.)

Обзор. Произ-во, переработка, свойства и применение вулканизированной фибры.

С. Иофе

30807. **Применение пластмассовых пленок в строительстве. Крюгер** (Kunststoff — Folien im Bauwesen. Krüger H. E.), Kunststoffe, 1957, 47, № 10, 589—591 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассмотрены возможности применения пленок поливинилхлорида, полиэтилена и др. в декоративных и конструкционных элементах зданий, для устройства навесов, шатров, крыш, оранжерей, стендов, павильонов, для гидроизоляционных целей и т. д.

В. Гельперина

30808. **Производство прозрачных пленок. Рив** (Transparent films — their birth and their growth. Reeve Elizabeth), Canad. Packag., 1957, 10, № 6, 43—46, 64 (англ.)

Обзор мирового и канадского произ-ва прозрачных пленок, применяемых для упаковки различных товаров и пищевых продуктов. Рассмотрены свойства и применение целлофана, ацетилцеллюлозы, гидрохлорида каучука (плиофильм), полиэтилена, сарана, поливинилхлорида и майлара (полиэфирная пленка).

В. Гельперина

30809. Микропористые поливинилхлоридные сепараторы. **Ж е в л о** (Séparateurs vinyliques microporeux. J e v e l o t B.), Ind. plast. mod., 1956, 8, № 3, 6—7 (франц.)

Описаны технология и оборудование непрерывного процесса произ-ва микропористых сепараторов из смеси поливинилхлорида и силикагеля (30—35% от веса смеси), которую пропускают при 130—180° через 4-валковый профилировочный каландр, допускающий регулирование степени уплотнения и затем желатинируют полученные заготовки при 180° ≤2 мин. На типовой машине со скоростью протяжки в 500 *м/час* изготовляют за 1 час 4000—5000 сепараторов шириной 147 *мм*. Длительность изготовления одного сепаратора с момента подачи смеси в каландр и до упаковки ~ 100 сек. Изготовляемые по этому способу сепараторы обладают сопротивлением 0,8—1,4 *Мом* на 2 *дм²* (к-та 28° Bé, 25°) и в батарее на 105 *а-ч* выдерживают > 1500 циклов зарядки — разрядки (деревянные сепараторы в этих условиях выдерживают < 1000 циклов). Л. П.

30810. Приготовление слабоосновных ионообменных смол и цианэтилирование ароматических аминов. **С у д а, О д а** (S u d a H i r o s h i, O d a R y c h e i), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 8, 608—609 (японск.)

18 *г* анилина, 21 *г* акрилонитрила, 10 *мл* лед. CH_3COOH, 2 *г* CuCl нагревали с обратным холодильником 10 час. на масляной бане при 130°. Затем охлаждали, экстрагировали спиртом и после перекристаллизации (из бзл.) получали 12 *г* N,N-ди-(β-цианэтил) анилина (I) и (31%), т. пл. 84—85°. При цианэтилировании *м*-фенилендиамина получали N,N′-ди-(β-цианэтил)-метафенилендиамин (II), т. пл. 131,5—132° (27,6%). При цианэтилировании парафенилендиамина получали N,N,N′,N′-тетра-(β-цианэтил)-парафенилендиамин, т. пл. 139,5—140° (53%). 10 *г* **I**, 12 *г* дициандиамида, 1 *г* KOH и 20 *г* *н*-C_4H_9OH или 5,4 *г* **II**, 5 *г* дициандиамида, 0,5 *г* KOH и 20 *г* *н*-C_4H_9OH постепенно нагревали до 115°, выдерживали при этой т-ре 4 часа, охлаждали и получали соответственно: N,N-*бис*-[β-(2,4-диамин-6-S-триазил)этил)-анилин (III), т. разл. 264° (95%) или N,N′-*бис*-(β-(2,4-диамин-6-S-триазил)-этил]-метафенилендиамин (IV), т. разл. 245° (88%). Для полученной ионообменной смолы 2 *г* **III**, 4 *г* 30%-ного CH_2O (**V**), 0,5 *г* этилендиамина (**VI**) или 3,8 *г* **IV**, 6,5 *г* **V**, 0,78 *г* **VI** подкисляли HCl (к-той), нагревали 5 час. при 95° и получали смолы (соответственно А и Б), которые сушили 1 час при 95° и 3 часа при 100°, после чего размельчали до 40—100 меш. Максим. обменная емкость смолы А по Cl → SO_4 8,57 *мэкв/г*, смолы Б 5,90 *мэкв/г*. Способность адсорбировать ионы Cu^{++}: у А 1,58 *ммолей/г*, у Б 1,98 *ммолей/г*. В. Иоффе

30811. Некоторые характеристики синтетических клеев. **Л ь ю к е р** (Some characteristics of synthetic adhesives. L u k e r L e s l i e G.), Brit. Printer, 1956, 69, № 2, 63—64 (англ.)

Обзор. С. Свердлов

30812. О технике склейки с применением высокочастотного нагрева и получаемом клеевом шве. **С е ф х о л ь м** (Om högfrekvenslimning — med tonvikt på limfogen. S ä f h o l m T.), Plastic, 1956, 6, № 2, 21—25 (шведск.)

В древообделочной и мебельной пром-сти Швеции получила широкое распространение склейка с применением ВЧ-нагрева. В качестве клеев применяют водн. р-ры мочевинных и значительно реже — резорциновых смол холодного отверждения, годные для употребления в течение 1—6 час. после приготовления (при 20°). Длительность отверждения клеевого шва с применением ВЧ-нагрева очень мала, напр. для клея на основе мочевинной смолы со временем отверждения при 20° — 4 часа она составляет при 100° 5 сек.; влажность склеиваемой древесины должна быть 6—14%. Л. Песин

30813. Применение виниловых смол для клеев. **Ч е р н и я, Б о н в и ч и н и** (Le resine viniliche negli adesivi. C e r n i a E., B o n v i c i n i A.), Mat. plastiche, 1955, 21, № 11, 929—934 (итал.)

30814. Приклеивание твердосплавных пластинок к стали при помощи смол. **Ф о с е т т** (Plastic bonds carbide to steel. F a w c e t t W. E.), Amer. Machinist, 1955, 99, № 5, 97—99 (англ.)

См. РЖМаш, 1956, 12323.

30815. Адгезионные свойства эпоксидных смол. **Б р ё й н е** (The adhesive properties of epoxy resins. B r u y n e N. A. d e), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 7, 303—310 (англ.)

Исследованы адгезионные свойства эпоксидных смол на основе бисфенола или резорцина с отвердителем фталевым ангидридом. Показано решающее значение OH-групп для сцепления с полярными поверхностями. Найдена явственная зависимость между содержанием OH-групп и прочностью склейки Al-сплава. Усадка смол уменьшается с повышением содержания OH-групп. В. Гринблат

30816. Клей для металлов «буна 32». **С е н к о в с к и й** (Klej do metali — buna 32. S ę k o w s k i S t.), Wiedza i życie, 1956, 23, № 1, 33 (польск.)

В ГДР разработан клей «буна 32» на основе полимера бутадиена для склейки металлов (кроме Cu) с металлами, стеклом и керамикой вулканизацией под небольшим давлением при 110—150° в течение 10—15 мин. Склейки устойчивы к вибрациям и т-ре до 120° и имеют прочность 60—170 *кГ/см²*. Л. Песин

30817. Пластмассы как подкладочный материал. **Э р и к с о н, Э р и к с о н** (Plastic as a bedding material. E r i c k s o n K e n n e t h, E r i c k s o n W a r r e n), Amer. Rifleman, 1956, 104, № 3, 45—46 (англ.)

Показано применение пластмассы в качестве подкладочного слоя в целях точной пригонки ружейного ствола к ложу. Л. Песин

30818. Эпоксидные смолы в электронной технике. **Г у д ч а й л д** (Epoxide resins in the electronics industry. G o o d c h i l d A. G.), Brit. Communs and Electronics, 1956, 3, № 6, 293—299 (англ.)

Приведены рецептуры, технологич., физ.-мех. и диэлектрич. свойства композиций на основе эпоксидных смол, применяемых в радио- и электротехнич. пром-сти в качестве заливочных и пропиточных компаундов и связующих. Показаны преимущества, создаваемые применением эпоксидных смол, и обрисованы пути дальнейшего развития в этой области. С. Шишкин

30819. Эпоксидные смолы в электротехнике. **Х е р ц, Е ж и к е в и ч** (Żywice epoksydowe w elektrotechnice. H e r t z Z o f i a, J e r z y k i e w i c z A n d r z e j), Przegl. elektrotechn., 1955, 31, № 10-11, 641—643 (польск.)

См. РЖЭ, 1957, 9709.

30820. Слоистые материалы из пленок и прессшпана для пазовой изоляции. **С н е й д о у, П а р р и с с** (Composite film and pressboard for electrical insulation. S n a d o w R., P a r r i s s W. H.), Plastics, 1956, 21, № 223, 59—61 (англ.)

Для пазовой изоляции испытывали слоистые материалы, получавшиеся склеиванием прессшпана с пленками из диацетата целлюлозы, триацетата целлюлозы (I) и полиэтилентерефталата. Для сравнения электрич. прочности и стойкости к старению изготовленных материалов испытывали образцы, намотанные на медные трубки диам. 25 *мм* и длиной 300 *мм*. Электрич. прочность изоляции испытывали в непропитанном виде и после пропитки масляно-фенольным, масляно-алкидно-меламиновым и полиэфирно-эпоксидным

лаками, до и после старения (при т-ре от 125 до 165°). Лучшую стойкость к старению имеет материал из двух слоев прессшпана с пленкой I между ними.
С. Шишкин

30821. **Расчет радиальных усилий при каландрировании и вальцевании пластмасс.** Декстер, Маршалл (Calculation of roll separating forces in the calendering and milling of plastics. Dexter F. D., Marshall D. I.), SPE Journal, 1956, 12, № 4, 17—19, 40, 60 (англ.)

Метод расчета усилия, раздвигающего валки каландров и вальцев при переработке пластмасс. Входящая в расчетную ф-лу вязкость может быть определена на экструзионном пластомере. Усилия, рассчитанные для вальцевания пластифицированного полихлорвинила и полиэтилена, соответствуют измеренным значениям.
В. Гринблат

30822. **Изготовление прессформ для пластмасс методом литья.** Торри («Truprocess» castings for plastics dies. Torry A.), Plastics Inst. Trans. and J., 1957, 25, № 60, 125—136 (англ.)

Описан метод изготовления литьем прессформ для пластмасс, каучука, стекла. В качестве связующего для литейных форм применяется тетраэтилсиликат. Метод дает возможность получать с удовлетворительными допусками отливки любой конфигурации весом до 350 *кг*, требующие лишь окончательной механич. обработки поверхности. Отливки не требуют спец. термообработки благодаря высокой пористости и низкой теплопроводности форм и могут отливаться из высокоуглеродистых и высокохромистых сталей. Метод более производителен и экономичен, чем изготовление прессформ резанием.
В. Гельперина

30823. **Ребристый вкладыш («полилайнер») вместо торпеды в цилиндрах литьевых машин.** Бернхардт, Паджи (Polyliner improves injection molding. Bernhardt E. C., Paggi L.), Mod. Plastics, 1956, 33, № 6, 109—112, 114, 243 (англ.)

Торпеды, устанавливаемые в материальных цилиндрах литьевых машин, создают очень большие сопротивления течению пластмассы, что может служить причиной плохого заполнения прессформы и брака. Новый ребристый вкладыш «полилайнер» представляет собой длинную втулку, закрытую впереди (у сопла) и открытую сзади. Втулка имеет ряд ребер, образующих ряд каналов, в которых просверлены отверстия, соединяющие эти каналы с внутренним пространством втулки. Ребра прилегают к цилиндру и служат, во-первых, для опоры и, во-вторых, для отвода тепла от стенок цилиндра ко втулке. Сопротивление для продвижения пластмассы при новом вкладыше значительно меньше, чем при торпеде. В связи с плотным прилеганием ребер втулки к цилиндру образуются три греющих поверхности: самого цилиндра, а также наружная и внутренняя поверхности втулки; пластикационная мощность цилиндра тем самым увеличивается. В цилиндре со втулкой помещается больше пластич. материала, нежели в цилиндре с торпедой, что способствует дальнейшему повышению пластикационной мощности. Все это позволяет сократить длительность цикла заливки и увеличить производительность на 25—100% в зависимости от толщины стенок изделий. Типичные размеры ребристой втулки для литьевой машины на 340 *г*: длина 250 *мм*, 20 ребер толщиной 4,8 *мм*, 20 канавок с радиусом 3,2 *мм* и 23 отверстиями диам. 3,2 *мм* в каждой (всего 460). Для обеспечения хорошего контакта ребер втулки с цилиндром втулку выполняют из материала с большим коэф. расширения.
Е. Хургин

30824. **Ручная обработка пластмасс с помощью специального паяльника.** Беллингер (Handwerkliche Kunststoffbearbeitung mit Plastik-Kolben. Bellinger Helmut), Maschinenmarkt, 1956, 62, № 77, 7 (нем.)

Описан спец. электрич. паяльник для сварки, перфорации и резки термопластов.
Л. Песин

30825 К. **Основы производства изделий из пластмасс.** Пик, Левин (Bazele fabricării produselor din mase plastice. Pik I. S., Levin A. N. Trad. din limba rusă. Bucureşti, Ed. tech., 1957, 364 p., Il.) (рум.)

30826 П. **Способ полимеризации веществ, растворенных в каменноугольной смоле.** Вилле, Каффер (Verfahren zum Polymerisieren von polymerisierbaren, in Teerölen gelösten Stoffen. Wille Hans, Kaffer Hans) [Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H.]. Пат. ФРГ 946265, 26.07.56

При полимеризации в-в, растворенных в каменноугольной смоле, с помощью конц. H_2SO_4, напр., при получении кумароновых смол процесс проводят при постоянной щел. р-ции среды; перед введением H_2SO_4 к обрабатываемой фракции смолы добавляют неорганич. или органич. основания в таком кол-ве, чтобы в любой момент процесса полимеризации р-ция смеси была щелочной. При работе по описанному способу исключается последующая нейтр-ция смеси, не требуется предохранительных мер от перегрева, отсутствует необходимость применения дорогостоящей кислотоупорной аппаратуры, а также устраняется образование сульфированной смолы. Напр., 4 000 *кг* сырого бензола энергично смешивают в железном смесителе с 400 *кг* едкого натра (уд. в. 1,375) и 160 *кг* H_2SO_4, которые вводят раздельно; после тщательного разделения слоев и отделения щел. р-ра сульфата р-р полимера разгоняют, получая 1600 *кг* светло-желтой кумароновой смолы (т. размягч. 150°) и 2400 *кг* сольвент-нафты.
М. Альбам

30827 П. **Способ получения высокомолекулярных фторсодержащих сополимеров.** Карс, Фрей, Шерер, Хан (Verfahren zur Herstellung hochmolekularer, fluorhaltiger Mischpolymerisate. Kahrs Karl-Heinz, Frey Hans-Helmut Scherer Otto, Hahn Helmut) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brünning]. Пат. ФРГ 949083, 13.09.56

Производные этилена, содержащие фтор или одновременно и другой галоид (напр., трифторхлорэтилен или тетрафторэтилен) сополимеризуют с производными пропилена, содержащими фтор и другой галоид или водород (напр., CF_3CHCH_2 или $CF_2ClCFCF_2$). Полимеризацию проводят в водн. фазе в присутствии окислительно-восстановительной системы, содержащей соединение металла с переменной валентностью. Напр., в автоклав емк. 5 *л* в атмосфере N_2 и в вакууме ($\sim$ 1—100 *мм* рт. ст.) вводят р-р 5 *г* $NaHSO_3$ и 30 *г* $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ в 2 700 *мл* дистил. воды и подогревают до 30°. Затем вводят последовательно сначала 20 *г* 1,1,1-трифторпропилена и 980 *г* трифторхлорэтилена, после чего под давлением N_2 (7,3 *атм*) р-р катализатора 5,5 *г* $(NH_4)_2S_2O_8$ и 0,08 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 300 *мл* дистил. воды. Через 5 час. давление снижают, осаждают дисперсию 2,5 *л* 10%-ного р-ра NaCl, отфильтровывают, отмывают водой и сушат 48 час. при 130°.
М. Альбам

30828 П. **Полимеризация винилхлорида и его смесей с другими виниловыми соединениями.** Накао, Кавамити, Тесима, Окадо [Нихон кабайдо когё кабусики кайся]. Японск. пат. 5398, 26.08.54

100 ч. $CH_2{=}CHCl$, 300 ч. воды, 0,046 ч. $K_2S_2O_8$, 0,028 ч. Na_2SO_3, 0,01 ч. $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ и 1,2 ч. Na-додецилсульфата нагревают 4 часа при 50°. Получают $>$ 91% полимера со степенью полимеризации 1570. Аналогич-

но из 950 ч. $CH_2{=}CHCl$ и 50 ч. $CH_2{=}CHOOCCH_3$ получают 93% сополимера со степенью полимеризации 1650.

Э. Тукачинская

30829 П. **Улучшение электроизоляционных свойств поливинилхлорида.** **К у в а д а, С у г а х а р а.** Японск. пат. 3793; 3794, 28.06.54

Алюминат Na, содержащий 4,68 *г* Al_2O_3 в 100 *мл* р-ра, обрабатывают силикатом Na, содержащим 4,68 *г* SiO_2 в 100 *мл* р-ра; к выпавшему в осадок силикату Al (I) после фильтрации и промывания водой прибавляют 20% H_2SO_4. Влажный I нагревают 2 часа при 60—70° с 10%-ной H_2SO_4, фильтруют, промывают водой и сушат. Получают очищ. I. Смесь 10 ч. очищ. I, 100 ч. поливинилхлорида, 50 ч. диоктилфталата, 3 ч. $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ и 1,5 ч. стеариновой к-ты вальцуют 30 мин. при 160°. Получают материал с электрич. сопротивлением $15{,}5 \cdot 10^{13}$ *ом см*. По пат. 3794 поливинилхлорид вальцуют с активированными SiO_2 и Al_2O_3 и очищ. I или с активированной кислой глиной, обработанной $Al(OH)_3$ или основным сульфатом Al. Э. Тукачинская

30830 П. **Дисперсия поливинилхлорида в пластификаторах, содержащих полигликольметакрилат.** **Б е р т** (Dispersions of vinyl chloride resins in plasticizers containing polyglycol methacrylates. B u r t S a m u e l L.) [Union Carbide Canada Ltd]. Канадск. пат. 509556, 25.01.55

Пластизоль состоит из тонкой дисперсии эмульсионного поливинилхлорида или его сополимера с винилацетатом (95—99 : 4—1) в дисперсионной среде, которая содержит смесь 10—80 вес.% диэфира метакриловой к-ты и жидкого полиэтиленгликоля (напр., диэтиленгликоля) и 20—90 вес.% не полимеризующегося при нагревании сложноэфирного пластификатора, напр. ди-(2-этилгексил)-фталата. Кол-во последнего находится в такой зависимости от его мол. веса, что отвержденный материал, полученный из пластизоля, имеет твердость < 100 по Шору А и модуль изгиба < 1055 *кГ/см*^{2}. Кол-во полимера в дисперсии составляет 40—60 вес.%.

Р. Франкфурт

30831 П. **Смеси поливинилхлорида с сополимерами этилена и виниленкарбоната.** **С а л ь е р, Х е р б и г** (Blends of vinyl chloride polymers with ethylene/vinylene carbonate copolymers. S a l y e r I v a l O., H e r b i g J a m e s A.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2733228, 31.01.56

Для улучшения свойств полимеров и сополимеров ($\geqslant 95$ вес.%) винилхлорида в них вводят 1—30 (или 5—15) вес.% от смеси сополимеров этилена и виниленкарбоната, которые содержат в связанном виде 70—99 вес.% этилена и 1—30 вес.% виниленкарбоната. Смесь получают либо механич. совмещением, либо полимеризацией винилхлорида в присутствии второго сополимера. В первом случае смешивают эмульсии, суспензии или дисперсии с последующим их осаждением, либо измельчают твердые полимеры с последующим смешением на вальцах. Во втором случае сополимер вводят в мономерный винилхлорид и последний полимеризуют обычными методами в присутствии перекисей или азосоединений. Полученные смеси могут содержать также пластификаторы (диоктилфталат, диоктиладипинат, трикрезилфосфат, диоктиловый эфир себациновой к-ты), термостабилизаторы, наполнители, красители, пигменты, а также и другие полимеры.

А. Петрашко

30832 П. **Поливинилхлоридная паста.** **В а к а н о, М и у р а** [Тоа госэй кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 7042, 27.10.54

$CH_2{=}CHCl$ подвергают тепловой полимеризации в присутствии жиров или масел, высших жирных к-т или их эфиров, высшего алкилхлорида или в присутствии неионогенного поверхностноактивного в-ва. Полученный продукт сушат распылением; образуется порошок (размер частиц 0,9—1,6 μ), удобный для изготовления пасты.

Э. Тукачинская

30833 П. **Стабилизация поливинилхлорида.** **Х а б у** [Оки дэнсэн кабусики кайся]. Японск. пат. 3994, 3.07.54

100 ч. поливинилхлорида, 50 ч. диоктилфталата, 4 ч. стабилизатора (стеарат или капроат Ba, Ca или Cd или их смесь) и 5—10 ч. неорганич. наполнителя смешивают при 60—70°, пропускают через горячие вальцы (130—140°), нарезают и прессуют в формах.

Э. Тукачинская

30834 П. **Стабильный хлорсодержащий материал на основе синтетической виниловой смолы.** **С и с и д о, И к а в а** [Ёоситоми сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 7889, 29.11.54

Материал, полученный из 100 ч. поливинилхлорида, 50 ч. пластификатора и 3 ч. $(C_6H_5CH_2)_3SnCl$, стабилизуют, нагревая его 7 мин. при 150°. Э. Тукачинская

30835 П. **Пластификаторы для виниловых смол.** **К у б о т а, А с и к а в а** [Нихон дэнсин дэнва кося]. Японск. пат. 4440, 19.07.54

В качестве пластификаторов применяют диалкил-3- или -4-нитрофталат (алкил с 3—5 атомами С) или их смесь.

Э. Тукачинская

30836 П. **Способ изготовления клеевой пасты из винилхлоридной смолы.** **И с и д а** [Исида Хидээси, Нагасима Гиндзо]. Японск. пат. 4292, 15.07.54

Диаллиламилфосфат нагревают 6—12 час. при 75—85° с 0,5—2,0% перекиси бензоила, причем вязкость увеличивается в 8—10 раз. 25 ч. полученного продукта смешивают с 10 ч. диоктилфталата, 100 ч. винилхлоридной смолы в порошке, 2 ч. стеарата Ca и 0,5 ч. стеариновой к-ты. Смесь листуют, в полученные листы на вальцах вводят 10—25 ч. $(CH_3C_6H_4)_3PO_4$ и получают пасту, применяемую в качестве клея.

Э. Тукачинская

30837 П. **Способ отверждения насыщенных термопластичных полимеров.** **М е р т е н с** (Verfahren zur Härtung von gesättigten thermoplastischen Polymerisaten. M e r t e n s W i l l i) [Siemens & Halske A.-G.]. Пат. ФРГ 945957, 19.07.56

Насыщенные термопластичные полимеры подвергают набуханию в смеси мономеров, образующих пространственные сополимеры (один из мономёров содержит 2 ненасыщ. группы), после чего набухшую массу нагревают для полимеризации. Перед полимеризацией из полученной смеси можно отформовать изделия, напр., прессованием или шприцеванием. Смешение отдельных компонентов и их полимеризацию можно производить в несколько стадий. Полимеры, трудно смешивающиеся в виду их сильной вязкости, тонко измельчают в переохлажденном состоянии, и затем смешивают с другими в-вами. Полученные продукты имеют небольшие электрич. потери и применяются, напр. для изоляции электрич. проводов, а также для изготовления деталей сложной конфигурации. Напр., 75 ч. полистирола смешивают с 25 ч. стирола, содержащего 1% *n*-дивинилбензола, и однородную массу нагревают 24—48 час. при 130°. Получают прозрачный продукт, с высокой устойчивостью против деформации, не имеющий склонности к образованию трещин и способный шприцеваться. Материал имеет т-ру размягчения на 10° выше, чем у полистирола.

М. Альбац

30838 П. **Материал для зубных протезов.** **Ш м и ц-И о с т е н** (Mittel zur Herstellung von Zahnersatzteilen. S c h m i t z - J o s t e n R o b e r t) [Farbenfabriken Bayer Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 941015, 29.03.56

Для получения указанного материала применяют полимеризующиеся виниловые соединения, содержащие сложные эфиры α,β-ненасыщ. карбоновых к-т (напр., акриловой и метакриловой) и полигликоль

поалкиловых эфиров, в частности метакриловый эфир монометилового эфира гликоля. Напр., смешивают 400 *мг* мелкозернистого полимера из 94 вес. ч. метилметакрилата и 6 вес. ч. этилакрилата с 35 *мг* *п*-толуолсульфиновой к-ты и 0,25 *мл* метакрилового эфира монометилового эфира дигликоля. Смесь быстро разогревается и через 4 мин. превращается в однородный полимер. Л. Михельсон

30839 П. **Способ получения поливинилового спирта. Йосиока, Ито, Мори, Номия** [Нихон госэй кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 8445, 21.12.54

Омыление эмульсии поливинилацетата минер. к-той осуществляют добавлением 5—10% растворимого или частично растворимого в воде р-рителя [CH_3OH или $(CH_3)_2CO$]. Э. Тукачинская

30840 П. **Прессматериалы из виниловых смол. Китадатэ.** Японск. пат. 3993, 3.07.54

К-ру 2 *г* поливинилового спирта в 1 *кг* воды и 200 *г* 3%-ного NH_4OH прибавляют 350 *г* диоктилфталата, содержащего 15 *г* пигмента и эмульгируют; полученную эмульсию смешивают с эмульсией 1 *кг* поливинилхлорида в 1 *кг* воды, сушат при 60—120° и получают 1360 *г* порошка для прессования (40 меш). Э. Тукачинская

30841 П. **Полимеры** (Polymeric substances) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 723777, 9.02.55

Оксациклобутан ф-лы $XCH_2C(CH_2Y)CH_2OCH_2$ полимеризуют с помощью катализаторов Фриделя — Крафтса (BF_3 и его эфираты, $AlCl_3$, $SnCl_4$ или $GaCl_3$) при т-ре от —80 до 150°, которую регулируют введением низкокипящего р-рителя (CH_3Cl, SO_2, $CHFCl_2$). Получаемые полимеры могут иметь линейную или пространственную структуру. В ф-ле X и Y — атомы галогена, алкокси-, арилокси-, ацилокси, CN- или OH-группы, или могут образовывать гетероцикл, содержащий атом O. Если в исходном мономере X и Y — OH-группы, их можно защищать, обрабатывая продукт ацетоном (с образованием циклич. кеталей); после полимеризации омыляют кеталь и элиминируют ацетон. Получаемые смолы используются для литья, формования, для изготовления пленок и волокна. В примерах в качестве исходных в-в указаны следующие производные оксациклобутана: 3,3-*бис*-хлорметил-, 3-хлорметил-3-ацетоксиметил-, 3,3-*бис*-ацетоксиметил-, 3-оксиметил-3-хлорметил-, изопропилиден-3,3-*бис*-оксиметил-, 3,3-*бис*-этоксиметил- и 3,3-*бис*-феноксиметилоксациклобутан. А. Жданов

30842 П. **Способ получения полиэфиров из 2,4-диметил-4-оксиэтоксиметил-1,5-пентандиола. Финк, Браун** (Verfahren zur Herstellung von Polyestern des 2,4-Dimethyl-4-hydroxyäthoxymethyl-1,5 - pentandiols. Fink Carl Keister, Brown Kenneth LeRoy) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. ФРГ 946665, 2.08.56

2,4-диметил-4-оксиэтоксиметил-1,5-пентандиол (I) конденсируют с дикарбоновыми к-тами (фталевой к-той, малеиновым ангидридом или их смесью) и монокарбоновыми к-тами, содержащими $\geqslant 8$ атомов C (напр., высшими жирными к-тами с 8—22 атомами C в молекуле, получаемыми из высыхающих, полувысыхающих или невысыхающих масел, напр., соевого, хлопкового или тунгового) при мол. соотношении ди- и монокарбоновых к-т от 5,1 : 1 до 0,8 : 1. Конденсацию проводят до получения полиэфира с кислотным числом 2—20. Полученные алкидные смолы хорошо совмещаются с виниловыми смолами. Напр., смесь (в *г*) 168 жирных к-т соевого масла, 195,4 фталевого ангидрида, 278,3 I и 40 ксилола нагревают с обратным холодильником в атмосфере N_2 при 220—225° в течение 12 час. Готовую смолу разбавляют ксилолом до конц-ии 80%. Смолы, полученные при замене I эквивалентным кол-вом глицерина, триметилолпропана или 1,2,6-гексантриола, не совмещаются с виниловыми смолами. М. Альбам

30843 П. **Получение продуктов совместной конденсации фенольной и резорциновой смол. Манака, Кондо** [Токио сибаура дэнки кабусики кайся]. Японск. пат. 6597, 15.10.54

Реакцией *п*-$CH_3C_6H_4OH$ и CH_2O (молярное соотношение 1 : 2) получают 4,2,6-$CH_3(HOCH_2)_2C_6H_2OH$. Последний смешивают с $[2,6(HO)_2C_6H_3]_2CH_2$ и растворяют в небольшом кол-ве спирта. Получают клей или материал для покрытий. Э. Тукачинская

30844 П. **Способ модификации в растворе эпоксидных смол кремнийорганическими соединениями. Детеринг** (Verfahren zur Herstellung von mit Organosiliciumverbindungen modifizierten Äthoxylinharzen in gelöster Form. Detering Heinz) [Th. Goldschmidt A.-G.]. Пат. ФРГ 954456, 20.12.56

Раствор эпоксидной смолы смешивают с силаном ф-лы R_nSiX_{4-n} или с силоксаном низкой степени конденсации, содержащим OH-группы, в смесь медленно вводят воду (в кол-ве 2—100 вес.% от силана) и кипятят, отгоняя азеотроп воды и р-рителя. Катализаторами р-ции служат к-ты, металлич. мыла или соли металлов. В ф-ле R — насыщ. или ненасыщ. углеводородный радикал, который может иметь заместители, X — атом галогена, алкокси-, арилокси-, аралкокси- или OH-группа, *n* — число от 1 до 3. Напр., 60 вес. ч. эпоксидной смолы (из эпихлоргидрина и 4,4′-диоксидифенилбутана) растворяют в смеси (в вес. ч.) 40 этилгликольацетата, 35 ксилола и 12 бутанола, нагревают до кипения, медленно вводят 35 вес. ч. фенилтриэтоксисилана и затем малыми порциями 5 вес. ч. 5%-ной H_3PO_4. Смесь нагревают при 90—150°, отгоняя р-ритель и воду, и остаток затем разбавляют р-рителем до конц-ии 40%. Модифицированная смола прочно склеивает металл со стеклом и устойчива к действию влаги при повышенных т-рах. А. Жданов

30845 П. **Способ отверждения силоксановых смол. Шленкер** (Verfahren zur Härtung von Polysiloxanharzen. Schlenker Felix) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 951889, 8.11.56

В качестве отвердителей применяют модифицированные смолы, полученные из альдегидов и фенолятов многовалентных металлов. Кол-во отвердителя составляет 8—20% от силоксановой смолы. А. Жданов

30846 П. **Безосколочное стекло, имеющее прослойку из наполненной полисилоксановой смолы. Томас** (Safety glass laminate containing transparent filler for silicone resins. Thomas Frederick L.) [Bjorksten Research Labs, Inc.]. Пат. США 2756171, 24.07.56

Прозрачный триплекс имеет между листами стекла прослойку из теплостойкой полисилоксановой смолы, содержащей 5—80% наполнителя с размером частиц 2—50 μ и $n^{25}D$ 1,39—1,46. Наполнитель имеет кубич. кристаллич. решетку и изотропен по отношению к видимому свету. В качестве наполнителя используют фториды щел. и щел.-зем. металлов с ат. в. < 138, напр. LiF или CaF_2, KCN, $K_2Cd(CN)_4$ и другие. Напр., 2,5 ч. перекиси бензоила и 10 ч. CaF_2 с размером частиц $\sim$ 20 μ смешивают со 100 ч. полидиметилсилоксана с вязкостью $> 2 \cdot 10^6$ *спуаз*. Смесь прессуют в листы при 106°, применяя прокладки из Al-фольги. Получают гибкую, почти прозрачную термостойкую пленку. А. Жданов

30847 П. **Способ склейки металлов. Едличка** (Verfahren zur Verleimung von Metallen. Jedlicka Helmut). Пат. ФРГ 956711, 24.01.57

В качестве клея применяют смесь 1 вес. ч. силоксановой пасты («прыгающей замазки») с 0,5—4 вес. ч.

порошкообразной эпоксидной смолы. Смешение компонентов производят при т-ре ниже т-ры размягчения эпоксидной смолы. А. Жданов

30848 П. Желатинированные составы и способ их получения. Бичем (Gelled compositions and method for making the same. Beacham Harry H.) [National Lead Co.]. Пат. США 2736666, 28.02.56

Для получения желатинированных составов из высыхающих и полувысыхающих масел (льняного, соевого, подсолнечного, касторового и др.), масла с ИЧ $\geqslant 80$ окисляют продувкой воздуха при повышенной т-ре в течение нескольких часов до вязкости 15—150 *пуаз*, окисленное масло смешивают при $\sim 20°$ с 2—10% эфира ортотитановой к-ты или алкоксиацилоксипроизводными ортотитановой к-ты, имеющих суммарно 4 алкокси- и ацилоксигруппы на один атом Ti. Ортоэфир получают взаимодействием производного Ti с одноатомным насыщ. спиртом, содержащим 2—22 атома C. Ацильная группа в применяемом производном содержит 3—30 атомов C. Желатинизация наступает немедленно после смещения эфира с окисленным маслом. Напр., льняное масло окисляют продувкой воздуха при 121° в течение 8 час. до вязкости 36 *пуаз*, после чего 380 ч. продутого масла смешивают с 20 ч. бутилового эфира титановой к-ты, при этом смесь немедленно желатинирует. Полученные гели применяют в произ-ве линолеума, а также в органич. синтезе в качестве носителя или катализатора. Г. Фрид

30849 П. Материал для зубопротезных оттисков и способ его изготовления. Корнелл, Кемлер (Dental impression material and method of making same. Cornell John A., Kemmler Harry E.) [H. D. Justi & Son, Inc.]. Пат. США 2733156, 31.01.56

Материал представляет собой смесь 4 вес. ч. карбоксиметилцеллюлозы, содержащей ~ 1 COOH-группу на каждое элементарное звено глюкозы, 5 вес. ч. инертного наполнителя, $\sim 0{,}5$ вес. ч. $FeCl_2$ или оксалата Fe и $\sim 0{,}5$ вес. ч. водорастворимого перхлората, соли Cr или H_2CrO_4 в качестве окислителей, переводящих в водн. р-ре ионы Fe^{2+} в ионы Fe^{3+}, которые осаждают карбоксиметилцеллюлозу в виде геля. При употреблении ~ 1 вес. ч. сухой смеси смешивают с ~ 9 вес. ч. воды. В случае применения $FeCl_2$ в качестве окислителя применяют $KClO_4$. В случае H_2CrO_4 ее вводят не в сухую смесь, а добавляют в виде водн. р-ра к готовой смеси. Я. Кантор

30850 П. Способ получения цветных и (или) контрастирующих в проходящем свете полимеров с профилированной поверхностью. Хош, Шмидбауэр (Verfahren zur Herstellung farbiger und oder der Lichtdurchlässigkeit nach kontrastierender Polymerisationskunststoffe mit profilierter Oberfläche. Hosch Lundwig, Schmidbauer Hans). [Rohm & Haas G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 946745, 2.08.56

Полимеризацию проводят в плоских формах с профилированным дном, причем к мономерам добавляют пигменты (возможно, фосфоресцирующие или флуоресцирующие) в таком кол-ве, что до или во время полимеризации при горизонтальном положении формы пигменты оседают на профилированное дно и поэтому находятся в выступающих частях готовой пластины полимера. М. Альбам

30851 П. Способ и аппарат для изготовления спиралей из термопластичного материала. Монкрифф (Process and apparatus for making helical coils from thermoplastic material. Moncrieff Leslie John) [British Celanese Ltd]. Пат. США 2740987, 10.04.56

Аппарат для непрерывного изготовления спиралей из термопластич. материала в виде стержней круглого, эллиптич. или многоугольного сечения имеет оправку, конич. часть которой снабжена обогревом; цилиндрич. часть оправки имеет диаметр, равный внутреннему диаметру спирали. На конич. часть оправки наматывают размягченный стержень, вращая оправку, и далее при поступательном движении оправки передвигают спираль вдоль, к выходу из аппарата. Стержни размягчают нагреванием или действием летучих жидких размягчающих составов, которые испаряются в процессе изготовления спиралей. Так, для размягчения ацетата целлюлозы применяют смесь этанола, ацетона и воды в объемном соотношении 43 : 23 : 34. В качестве исходного материала используют эфиры (ацетат или пропионат) целлюлозы, полиэтилен, поливиниловые соединения (поливинилхлорид, полистирол, сополимеры винилиденхлорида и винилхлорида), акрилаты (полиэтилакрилат, полиметилметакрилат), а также линейные полимеры типа найлона, полиэтилентерефталата или поли-4-амино-1,2,4-триазола. Напр., стержень диам. 1,5 *мм* из пластифицированного ацетата целлюлозы, полученный горячим выдавливанием, наматывают на оправку с диаметром цилиндрич. части 9,5 *мм*, вращающуюся со скоростью 150 об/мин. Конич. часть оправки, на которую наматывают стержень, имеет т-ру 90—100°. Полученная спираль имеет шаг 2 *мм*. К описанию приложен чертеж аппарата. А. Петрашко

30852 П. Пенопласты со сморщенными стенками ячеек и способ их получения (Zellkörper mit gefalteten Zellwänden und Verfahren zu dessen Herstellung) [Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G.] Австр. пат. 181964, 10.05.55 [Chem. Zbl., 1956, 127, № 12, 3434 (нем.)]

Давление газа в ячейках пенопласта понижают, напр. путем частичной или полной замены содержащегося в них газа на пары конденсирующегося при $\sim 20°$ в-ва, и подвергают материал усадке за счет конденсации газов или паров при т-ре, ниже т-ры текучести полимера. Напр., пенопласт из поливинилхлорида и пластификатора, ячейки которого наполнены H_2, выдерживают при 60—65° несколько часов под вакуумом или обрабатывают при 120° перегретым водяным паром. При снятии вакуума или при охлаждении после обработки водяным паром ячейки изделия садятся, и их стенки сморщиваются. Получаемые пластины имеют повышенное сопротивление изгибу и пригодны для применения в качестве подошвенного материала. М. Альбам

30853 П. Изготовление легких строительных материалов. Росман (Verfahren zum Herstellung von Leichtbaukörpern. Rossmann Rudolf) [Josef L. Halter]. Пат. ФРГ 950409, 11.10.56

Материалы растительного происхождения — волокно, пробку или торфяную пыль смешивают с минер. в-вами — песком, глиной, гипсом, асбестом, также растительной мукой, пигментами и связующими (жидким стеклом или искусств. смолой) и формуют под прессом. Полученные плиты имеют хорошие тепло- и звукоизоляционные свойства и обладают малым уд. весом и высокой прочностью. Смешивают в смесителе (в *кг*) 80 древесных стружек, 5 длинноволокнистой древесной массы, 2 измельченной соломы, затем вводят 2 пережженого гипса и 3 муки вики. После основательного перемешивания добавляют 6,5 р-ра смолы и 1 отвердителя. Массу формуют под прессом до окончания отвердевания связующего. Ю. Васильев

30854 П. Способ получения ионообменных смол, селективных к ионам калия. Накадзава, Оноэи, Камида [Токуяма сода кабусики кайся]. Японск. пат. 8196, 11.12.54

20 *г* сырого каучука в 180 *г* C_6H_6 медленно обрабатывают 140 *г* конц. H_2SO_4 и нагревают 30 мин. при 100—120° и 7—8 час. при 100°. Получают 21 *г* сульфированной смолы (I), содержащей 9,5% S. I нагревают

3 часа при 200°, получают 11,5 *г* смолы (II), содержащей 4,8% S. Через II пропускают р-р, содержащий по 0,1 *M* KCl и NaCl. Кол-во K+ и Na+, поглощенных II, составляют 80,4 и 15,2%, соответственно.

Э. Тукачинская

30855 П. **Герметик для аккумуляторов. Умэдзоно** [Кобэ дэнки кабусики кайся]. Японск. пат. 293, 20.01.54

Нефтяной битум смешивают с 30% жира и 5—15% $o\text{-}C_6H_4(CO_2R)_2$, где R — бутил или октил, и сплавляют при 200°.

Э. Тукачинская

См. также раздел *Химия высокомолекулярных в-в* и рефераты: Общие вопросы 29177, 30928. Сырье 29707, 29765. Полимеризац. смолы 29832, 30052, 30055, 31155. Полиэфирные 30859. Фенолформальдегидные смолы 27957—27959, 31077. Меламиноформальд. смолы 31155. Полиамидные 31155. Полиорганосилоксаны 28843, 30285. Производные целлюлозы 29176. Пластификаторы 29734, 29780. Слоистые пластмассы 29175, 31110. Ионообменные смолы 28116, 28362, 28699, 29726, 29806, 30039, 30352. Клеи 30976

ЛАКИ. КРАСКИ. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Редактор *М. Ф. Сорокин*

30856. **Влияние соевого лецитина на пигментные дисперсии в алкидных красках. Кронстейн** (The influence of soybean lecithin on the pigment dispersion in alkyl paints. Kronstein Max), Paint Ind. Mag., 1957, 72, № 6, 10, 15, 17—20, 68 (англ.)

Обзор результатов исследований о влиянии стандартного соевого лецитина на пигментные дисперсии красочных систем (матовые, стиролизованные, винилтолуольные алкидные краски и алкидные эмали горячей сушки, мочевиноалкидные эмали). Соевый лецитин способствует диспергированию пигментов, улучшая редиспергируемость красок, оседающих при хранении. Влияние лецитина на цвет красок очень незначительно, даже в эмалях горячей сушки.

Б. Шемякин

30857. **Проблемы цвета. 1; 2. Органические покрытия. 3. Неорганические материалы. Мелдрум** (Color problems. 1; 2 Organic coatings. 3. Inorganic materials. Meldrum Douglas G.), Industr. Design, 1956, № 1, 31—39; № 2, 92—108, № 3, 106—116 (англ.)

Описана постановка работ, обусловливающих развитие произ-ва органич. полупродуктов, красителей и пигментов на фирме Amer. Cyanamid Co. Отмечается выпуск сухих вальцованных с нитроцеллюлозой паст 943 цветов и оттенков (рецептура и технология не указаны).

К. Беляева

30858. **Лаки и краски на основе алкидных смол. Марживаль** (Peintures et vernis aux résines alkydes. Margival F.), Trav. peint., 1957, 12, № 8, 298—299 (франц.)

Перечислены основные свойста покрытий из алкидных смол, приведены типовые составы алкидных смол и красок на их основе.

Н. Аграненко

30859. **Алкидные смолы. От простых смол к сложным. Части I, II. Робинсон** (Alkyd resins. Part I. Robinson Ralph S.), Canad. Chem. Process., 1955, 39, № 3, 38, 40, 42, 44, 46, 48; № 4, 100, 102, 104, 106 (англ.)

Обзор типов глифталевых модифицированных смол. Библ. 23 назв.

Л. Песин

30860. **Некоторые основные вопросы изучения алкидных смол. Тон** (Some problems in the fundamentals study of alkyd resins. Tawn A. R. H.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1956, 39, № 4, 223—252 (англ.)

Развитие химии и технологии алкидов во взаимосвязи с наукой о полимерах. Изучение алкоголиза масел с глицерином и исследование состава получаемых продуктов при помощи хроматографии на бумаге. Библ. 60 назв.

Б. Шемякин

30861. **Алкиды «без запаха». Тримейн** («Odourless» alkyds. Tremain A.), J. Oiland Colour Chemists' Assoc., 1957, 40, № 9, 737—740 (англ.)

Рассматривается влияние на запах красок некоторых типов р-рителей, сиккативов и особенно смол. В смолах до образования из них пленки обычно присутствуют пахучие в-ва; при окислении жирных к-т получаются альдегиды, имеющие запах, при дегидратации глицерина — акролеин. Для матовых стенных красок, в качестве связующего наиболее пригодны смолы со средне-полимеризованными маслами, так как чем сильнее полимеризовано масло, тем больше заметен запах при окислении. Проведены сравнительные испытания оценки запаха алкидов на льняном масле и алкидов на соевом масле. В первом случае на ранней стадии высыхания образуется большое кол-во пахучих альдегидов и соответственно незначительное кол-во на последней стадии высыхания, но оба типа алкидов выделяют приблизительно одинаковое кол-во альдегидов.

Б. Шемякин

30862. **Основные принципы составления рецептуры эмульсионных красок. Части III, IV. Хейбергер** (Basic concepts in latex paint formulation. Parts III, IV. Heiberger Philip), Amer. Paint J., 1955, 39, № 50, 58, 60, 62, 64, 66, 67, 70, 72; № 51, 63, 66, 68, 70, 72, 74—75 (англ.)

Общеизвестные положения о составе и стабильности эмульсионных красок, о роли отдельных их компонентов: пластификаторов, антисептиков, защитных коллоидов, антивспенивающих добавок, стабилизаторов против замерзания, эмульгаторов, буферных добавок, ингибиторов коррозии и диспергирующих пигменты агентов. Части I, II см. РЖХим, 1957, 21073.

К. Беляева

30863. **Применение молибдена и вольфрама в производстве пигментов. Линз** (Use of molybdenum and tungsten in production of pigments. Ling Arthur), Amer. Ink Maker, 1957, 35, № 7, 30—31, 61 (англ.)

Краткий обзор развития молибденовых пигментов и органич. пигментов молибдена и вольфрама. Наиболее простые, окрашенные соединения, содержащие Mo, имеют преимущественно оранжевый цвет. В настоящее время мировое произ-во пигмента молибдата оранжевого в различных формах составляет > 9072 *т* в год. Имеют значение органич. пигменты на основе органич. красителей в сочетании с комплексными фосфорно-молибденовой, фосфорно-вольфрамово-молибденовой и фосфорно-вольфрамовой к-тами. Библ. 57 назв.

Б. Шемякин

30864. **Атмосфероустойчивые масляные краски. Якубович С. В., Зубчук В. А., Пересветова М. П.**, Стандартизация, 1957, № 2, 68—69

Испытано 450 экспонатов и разработаны рецептуры и новый стандарт атмосфероустойчивых цветных масляных красок для внешних покрытий с частичной или полной заменой наполнителя — тяжелого шпата тальком, чешуйчатые частицы которого, располагаясь горизонтальными слоями, препятствуют проникновению влаги и повышают влаго- и атмосфероустойчивость покрытий. Наиболее атмосфероустойчивыми красками оказались краски, содержавшие цинковые белила и тальк в отношении ~ 1 : 1,3. Глифталевая олифа по качеству не уступает натуральной. Атмосфероустойчивость новых красок на основе талька,

цинковых белил и глифталевой (или натуральной) олифы увеличилась по сравнению с обычными стандартными красками более чем в 3 раза; эти краски сохраняют удовлетворительный внешний вид в течение 2—2,5 лет. Б. Шемякин

30865. **Всплывание пигментов. Кол** (Flotation. Cole R. J.), Oil and Colour Chemists' Assoc., 1957, **40**, № 9, 741—744 (англ.)

Флотация (всплывание) пигментов в красках может приводить к некоторым дефектам покрытий. Флотация может быть, «ровной» или «неровной». Она наиболее заметна в присутствии двух различных цветных пигментов, напр. железной лазури и свинцового крона. Подвижность пигментных частиц характеризуется функцией $d^2(\varrho - \varrho_0)$, где d — диаметр частиц, ϱ — уд. вес пигмента, а ϱ_0 — уд. вес связующего; для масляного связующего функция выражается значением $d^2(\varrho - 0{,}95)$. Для ряда пигментов это значение найдено равным $\sim 10^{-5}$ для тонкодисперсной сажи, $2 \cdot 10^{-3}$ для железной лазури, 0,6 для лимонного крона и $\sim 18{,}0$ для некоторых свинцовых белил. Чем больше разница между этими значениями для пигментов, тем сильнее может быть флотация в смешанных системах. В некоторых случаях добавление незначительных кол-в (0,001—0,01 ч.) силиконовых масел может регулировать флотацию.

Б. Шемякин

30866. **Химически активные грунтовки. Мюллер, Бок, Гофман, Крейнхёфнер** (Wash-Primer. Müller Gerhard, Bock Rudolf, Hoffmaun Konrad, Kreinhöfner R.), Angew. Chem., 1956, 68, № 23, 746—752 (нем.)

Описаны свойства химически активных хроматно-фосфатных и хромо-фосфатных грунтовок. Лучшими свойствами обладают грунты, которые получают, сливая перед применением два готовых р-ра, содержащие отдельно хромат Zn и фосфорную к-ту. М. С.

30867. **Высыхающие материалы, получаемые при β-кетонной конденсации ненасыщенных алифатических сложных эфиров. Клеман** (Composés siccatifs obtenus par condensation β-cétonique d'esters aliphatiques insaturés. Clement R.) Peintures, pigments, vernis, 1957, **33**, № 8, 711—713 (франц.)

Высыхающие масла (I) могут служить исходным материалом для получения сложных β-кетоэфиров и полиеновых кетонов, пленки которых высыхают быстрее и имеют более высокую твердость, чем пленки природных масел. Пленки эти довольно сильно окрашены и имеют склонность к пожелтению, но отличаются высокой хим. устойчивостью. Конденсация этиловых эфиров жирных к-т I приводит к получению масел, склонных к полимеризации и аутоксиполимеризации. Пленки, получаемые из них, имеют более высокие качества в том случае, если перед конденсацией из масла выделить насыщ. к-ты. Наилучшие результаты получаются при смешанной конденсации этиловых эфиров с высыхающими маслами. Пленки таких продуктов чрезвычайно тверды, а отдельные фракции продуктов высыхают без сиккативов при 100° в течение 20 мин. Н. Аграненко

30868. **Замечания о нежелтеющих маслах, в частности о табачном масле. Гривс** (Notes on non-yellowing oils, especially tobaccoseed oil. Greaves J. H.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1956, **39**, № 12, 934—936 (англ.)

Склонность к пожелтению отсутствует у масел, содержащих не более нескольких процентов остатков жирных к-т с тремя и более двойными связями. Наряду с дегидратированным касторовым и соевым, к числу таких масел относится табачное масло (ТМ). ТМ применяется как высыхающее для лакокрасочных покрытий, в частности алкидных, в произ-ве линолеума, типографских красок, формовочных стержней. Его используют также как пищевой продукт и для изготовления мыла. Сырое ТМ, идущее для изготовления лакокрасочных материалов, предварительно подвергают щел. рафинации и отбеливанию. ТМ содержит суммарно > 70% глицеридов линолевой и линоленовой к-т и высыхает поэтому быстрее соевого, содержащего 60% глицеридов тех же к-т, хотя содержание глицеридов линоленовой к-ты в соевом масле выше, чем в ТМ. Н. Гольдберг

30869. **Каталитическое поведение пигментов и сиккативов.**— (Catalytic behaviour of pigments and driers.—), Paint Manufact., 1957, **27**, № 8, 316—319 (англ.)

Обсуждаются вопросы фотохим. изменения поверхности пигментных частиц, значение перекисных катализаторов в составах для покрытий, действие металлич. сиккативов в последних, влияние моноаммонийфосфата и других солей на время высыхания литографских лаков и типографских красок. За последние годы значительно улучшена стойкость свинцового крона против потемнения; в большинстве случаев это достигнуто в результате добавления к осажденному хромату гидроокисей Al, Ti или Si, образующих на пигментных частицах сравнительно тонкий покрывный слой. Б. Шемякин

30870. **Изотимол в качестве добавки улучшающей лак. Бюрстенбиндер** (Isothymol als lackverbessernder Zusatz. Bürstenbinder Robert), Dtsch. Farben-Z., 1957, **11**, № 6, 240—241 (нем.)

Изотимол (I), будучи введен в лаки в незначительных кол-вах, оказывает на них сильное воздействие, предотвращая образование поверхностной пленки при хранении, улучшает блеск, прозрачность, адгезию и, в некоторых случаях, твердость покрытий, не изменяет оттенка лака и не замедляет его высыхание. I представляет собой 1-метил-5-изопропил-3-оксибензол, являющийся изомером *н*-тимола, имеет т. кип. 235—240°, т. замерз. 30—40°, легко растворим в органич. р-рителях, жирах и минер. маслах, едких щелочах, аммиаке, горячих р-рах углекислых щелочей, незначительно растворим в воде. Добавка I к масляному лаку на основе эпоксидных смол достаточна в кол-ве 0,4—1% в расчете от содержания жирных к-т масла, к тощим лакам I добавляют в кол-ве ~ 0,2%. Оптимальные кол-ва добавки I должны в каждом случае определяться опытным путем. I имеет сильное бактерицидное действие, поэтому его можно в кол-ве 0,1—0,3% добавлять также к эмульсиям, напр., к поливинилацетатным. Б. Шемякин

30871. **К исследованию пластификаторов для нитроцеллюлозных лаков. Сообщение 35. Поведение смеси пластификаторов. Краус** (Zur Kenntnis der Weichmachungsmittel für Nitrocelluloselacke. 35. Mitt. Verhalten von Weichmachergemischen. Kraus A.), Farbe und Lack, 1957, **63**, № 7, 347—348 (нем.)

Приведены результаты испытаний различных комбинаций пластификаторов в нитролаках для кожи. Сопротивление многократному перегибу у всех пленок было одинаковым. Лучшее сопротивление изгибу показали пленки, полученные из комбинаций диоктилфталат + пластификатор REA (ацетилированный бутилрицинолеат) и трикрезилфосфат + сырое касторовое масло. В большинстве случаев продутое касторовое масло давало более твердые пленки, чем сырое касторовое масло; пластификатор REA приводил к получению более мягких пленок. После 7-дневной выдержки в холодной воде пленки почти не изменялись, но после выдержки в течение 1 часа в кипящей воде пленки, содержащие комбинации пластификаторов с пластификатором REA, отчетливо показывали свою водочувствительность. По выпотеванию худшие

результаты показали пленки, содержавшие сырое касторовое масло во всех комбинациях. При выдержке в условиях при повышенных т-рах пленки, содержавшие касторовое масло, изменяли свой цвет более или менее сильно; с пластификатором REA получены лучшие результаты. Последующие испытания проводили с комбинациями смесей пластификаторов со смолами, применяющимися для полировки дерева; образование трещин, разрывов пленок после выдержки при 100° в течение 45 и 60 час. наблюдалось только в двух случаях, при пластификаторе дибутилфталате. Сообщение 34 см. РЖХим, 1956, 66704. Б. Шемякин

30872. **Нормальный и изобутиловый спирты и их эфиры; применение в промышленности лаков и пластических масс. Пьянтанида** (L'alcole butilico normale e l'alcole iso-butilico. Loro esteri nell'industria delle vernici e delle materie plastische. Piantanida Cesare), Ind. vernice, 1956, 10, № 12, 313—317 (итал.)

30873. **Применение и свойства невоспламеняющихся жидкостей в процессе металлообработки. Милн** (The use and properties of non-flammable liquids in manufacturing processes. Milne David), Steel Process., 1956, 42, № 12, 686—691, 714

Указывается на применение водоэмульсионной асфальтовой шумопоглощающей мастики для кузовов автомобилей, взамен ранее применявшихся р-ров асфальта в летучих р-рителях, а также красок — водоэмульсионных и на основе негорючего р-рителя трихлорэтилена. Нанесение последних производится методом окунания в герметичных ваннах с рекуперацией р-рителя, аналогично трихлорэтиленовым установкам для обезжиривания. К. Беляева

30874. **Лаки, краски, эмали и другие покрытия для защиты оборудования, аппаратуры, тары в пищевой промышленности.**— (Tworzywa powłokowe ochronne w przemyśle spożywczym. Jaeszke Bogdan), Przem. spożywczy, 1956, 10, № 7, 273—277 (польск.)

30875. **Система электростатистического распыления. Джонсон** (Electrostatic spraying systems. Johnson F. D.), Prod. Finish., 1957, 10, № 8, 56—61 (англ.)

Кратко рассмотрены (приведены фото) различные типы оборудования для нанесения покрытий способом распыления в электростатистич. поле.
Б. Шемякин

30876. **Устройства для электростатистического распыления красок и их безопасность. Готберг** (Elektrostatische Farbspritzanlagen und ihre Sicherheit. Gottberg Horst von), Brandverhüt und Brandbekämpf, 1957, 7, № 1, 1—2 (нем.)

Краткое описание электростатистич. способа нанесения красок. Для обеспечения безопасной работы применяется искровое защитное устройство, срабатывающее при первом же проскоке искры. Это устройство также выключает систему при превышении установленной силы тока. Для безопасности обслуживающего персонала рабочие кабины имеют контактный запор, срабатывающий при открывании двери.
Г. Цейтлин

30877. **Окраска обливанием. Бардин** (La verniciatura a pioggia. Bardin P. C.), Ind. vernice, 1956, 10, № 10, 261—264 (итал.)

Описание установки для окраски способом обливания эмалями повышенной вязкости (110—115 сек. по воронке Форда № 4). Л. Песин

30878. **Конвейер для нанесения жаростойкого покрытия на часть деталей из потока. Треблинг** (This line lets some parts get a heat-resistant coat. Trebling L. C.), Industr. Finish. (USA), 1956, 33, № 2, 35—36, 40, 42 (англ.)

Описание конвейера сборки дизельных моторов, обеспечивающего ритмичность сборки при соблюдении такого условия, что после промывки всех деталей в горячей щел. ванне только часть из них поступает на окраску жаростойкой Al-краской (состав не указан), а остальные детали остаются неокрашенными.
К. Беляева

30879. **Внешние покрытия каменной кладки на основе плайолита S-5. Платнер** (Exterior masonry finisches based on Pliolite S-5. Platner J.), Paint Ind. Mag., 1957, 72, № 6, 46 (англ.)

Плайолитом S-5 (I) названа смола, полученная на основе сополимеров стирола. Ее растворимость и химстойкость (особенно щелочностойкость) позволяют применять I в качестве хорошего связующего для эмалей по бетонному полу, красок для дорожных указателей, внешних покрытий каменной кладки и для других поверхностей, шел по своей природе. Для пигментирования применяют TiO_2, природные (земляные) окиси, фталоцианины зеленый и голубой и многие другие типы щелочестойких пигментов и наполнителей, напр. $CaCO_3$, слюду, диатомовый кремнезем. В качестве связующего, из расчета на твердые в-ва, применяют смесь I с хлорпарафином 40 и хлорпарафином 70 в соотношении 50 : 25 : 25. В качестве р-рителя применяют смесь тяжелой сольвент-нафты и нефтяного разбавителя. Краски для каменной кладки на основе I недороги, способны «дышать», цветостойки и исключительно погодоустойчивы. При возобновлении окраски подготовки поверхности не требуется.
Б. Шемякин

30880. **Применение новых покрытий на основе эпокси-соединений в мясной промышленности. Нидт** (What do the new epoxy base paints mean to the meat industry? Niedt Greg S.), Nat. Provisioner 1956, 135, № 8, 21—22 (англ.)

Указано на применение в мясной пром-сти покрытий на основе эпоксидных смол для окраски поверхностей оборудования, стен, полов, потолков. Эпоксидно-полиамидные покрытия являются лучшими и используются для деревянных бетонных, металлич., пластмассовых и других поверхностей. Твердые материалы на основе эпокси-соединений используются для заделки трещин, царапин, выбоин в чанах, котлах, трубах и полах. В. Крылова

30881. **Качественная отделка библиотечной и лабораторной мебели. Хорн** (Quality finishing in library and laboratory furniture. Horne R. E.), Industr. Finish., 1957, 33, № 8, 78, 80, 82 (англ.)

Рассматриваются вопросы окраски лабор. столов в учебных заведениях. Отмечена общая тенденция к применению красок светлых тонов и созданию привлекательной декоративной отделки мебели для занятий студентов. Б. Шемякин

30882. **Применение асфальтовых мастик для защитных покрасок на коксовых установках. Бейдженстос** (Use of heavy cutback asphaltum mastic coatings in coke plant areas. Begenstose Abner H., Jr), Iron and Steel Engr., 1955, 32, № 9, 75—78. Discus., 78—80 (англ.)

Описана защита от коррозии металлич. конструкций на коксовых установках, находящихся в тяжелых коррозионных условиях, а также защита разъедания вяжущего р-ра в кирпичной кладке (напр., в хранилищах $(NH_4)_2SO_4$) с помощью асфальтовых мастик, представляющих собой смеси нефтяных битумов, пластифицированные природными битумами, разжиженные лигроином и содержащие минер. наполнители. А. Кузьмина

30883. **Разнообразие металлических деталей, проходящих по конвейеру (для окраски). Ричардс** (Variety of metal parts processed on conveyor system.

Richards E. N.), Industr. Finish. (USA), 1956, **33**, № 2, 60—62, 64, 66 (англ.)

Приведены схема и описание конвейера для окраски разногабаритных деталей вентиляционных устройств и установок для кондиционирования воздуха. К. Беляева

30884. **Лакировка фанерных щитов. Бардин** (Production finishing of prefinished ply panels. Bardin P. C.), Industr. Finish. (USA), 1956, **33**, № 1, 84, 86, 88, 90, 82 (англ.)

Описана лакировка на конвейере паркетных плит и фанерных облицовочных щитов, включающая последовательное нанесение (с обеих сторон щита) роликовой накаткой грунтлака с 6—19% сухого остатка, порозаполнителя и покрывного лака с вязкостью 40—130 сек. по воронке Форда № 4, при 25°. Мягкие породы дерева требуют применения грунтлака с более высоким сухим остатком. При лакировке применяется естественная и горячая сушка, операции шлифовки и полировки механизированы. Отмечается основное преимущество лакировки методом роликовой накатки перед методом распыления, заключающееся в возможности применения высоковязких лаков с повышенным сухим остатком. К. Беляева

30885. **Отделка твердого картона. Марш** (Finishing hardboard. Marsh V. R.), Timber Technol., 1957, 65, № 2218, 406—407 (англ.)

Кратко описаны процессы нанесения различных лакокрасочных декоративных покрытий на картон. Д. Шемякин

30886. **Лаки на основе смолы «Эпикот» в качестве защитных покрытий по стеклу против раскаленных частиц металла.**— (Lakken op basis van «Epikote». Als bescherming van glas tegen gloeiende metaaldeeltjes.—), Plastica, 1957, **10**, № 1, 21 (гол.)

Покрытие защитных стекол на шлеме сварщика лаками на основе эфиров смолы «эпикот 1004» (I) предупреждает оседание на их поверхности раскаленных частиц металла. Стекло без покрытия настолько забивается металлич. частицами, что становится непрозрачным уже после одного дня работы, а поверхность стекла, покрытого I, даже после 49 дней работы остается почти совершенно чистой. Л. Песин

30887. **Окраска стальных барабанов. Хазлетт** (Painting steel drums. Hazlett W. A.), Industr. Finish., 1957, **33**, № 9, 64—66, 68, 70, 73 (англ.)

Описана автоматизированная линия для внешней и внутренней окраски стальных барабанов. Перед окраской барабаны подвергают пятистадийной механизированной промывке и фосфатированию (фосфатом Zn). Подготовленные барабаны проходят по конвейеру через сушильную печь (при т-ре 182° в течение 2,5 мин.) и затем поступают на окраску синтетич. эмалью на основе алкидных смол. Окраска производится автоматически распылением, после чего покрытие высушивают при 149° в течение 15 мин. в газопламенной конвекционной печи и охлаждают. После этого верх и низ барабанов покрывают пигментированным лаком, барабаны маркируют при помощи печатной машины, покрывают чистым защитным лаком и подвергают горячей сушке. Б. Шемякин

30888. **Отделка телевизионных ящиков из твердых древесных пород при помощи конвейерной установки. Биллапс** (Conveyorized setup helps in the finishing of hardwood cabinets. Billups Clyde L.), Industr. Finish., 1957, **33**, № 9, 60—62 (англ.)

Кратко описаны операции по лакировке телевизионных ящиков в поточном произ-ве. Б. Ш.

30889. **Влияние солей в формваре на диэлектрические свойствами покрытий из формвар-алкилфенольных смол на электромагнитных проводах. Касс, Лавин** (The effect of salts in Formvar on the dielectric properties of Formvar alkylphenolic coated magnet wire. Kass Robert E., Lavin Edward), Wire and Wire Prod., 1956, **31**, № 10, 1207, 1210—1211, 1267 (англ.)

Найдено, что уксуснокислый аммоний, содержащийся в формваре (проверены дозировки от 0,03 до 0,43%), применяемом для эмалирования провода в смеси с продуктом конденсации *м*- и *n*-крезола с формальдегидом, практически не оказывает влияния на электрич. прочность (ЭП) изоляции; по-видимому, в процессе эмалировки проводов при т-ре ~400° уксуснокислый аммоний разлагается на летучие NH_3 и CH_3COOH, улетучивающиеся из композиции. Напротив, присутствие $(NH_4)_2SO_4$ в формваре существенно понижает ЭП: при кон-ции $(NH_4)_2SO_4$ 0,8% ЭП понижается в сухом состоянии на $^1/_3$ и во влажном состоянии на $^2/_3$ (по-видимому дополнительное понижение ЭП по сравнению с сухим состоянием — результат ионизации). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 53602. Л. Песин

30890. **Удаление ржавчины и окалины способом абразивной очистки. Джейкобсон** (Removing rust and scale by abrasive cleaning. Jacobson Edmund), Organ. Finish., 1957, **18**, № 6, 9—11 (англ.)

Рекомендуется применение абразивной очистки металлич. поверхностей от ржавчины и окалины (с целью подготовки к окраске) с помощью дроби или абразивной крупки в спец. камерах. Такая очистка проводится быстрее, оборудование значительно меньше изнашивается, чем при пескоструйной очистке. Б. Шемякин

30891. **К определению общего йодного числа с помощью паров брома. Улучшенный способ Росмана. Моргнер** (Zur Bestimmung einer umfassenden Jodzahl mittels Bromdampf. (Verbessertes Roßmannsches Verfahren). Morgner J.), Plaste und Kautschuk., 1957, **4**, № 5, 191—192 (нем.)

Установлено, что бром при определении йодного числа при отсутствии света только присоединяется по двойным связям, а не замещает атомы водорода. Приведена зависимость йодного числа от времени реакции для ряда высыхающих масел и полимеров — гомологов бутадиена. Для уточнения метода рекомендуется проверять возрастание веса кратким последующим бромированием. Были обнаружены лишь следы замещенного брома, не оказывающие существенного влияния на общий результат, точность которого составляет ±2%. Г. Цейтлин

30892. **О прогрессе в технике испытания лаков. Мерц** (Gibt es einen wahren Forschritt in der Lackpruftechnik? Merz Otto), Dtsch. Farben-Z., 1957, **11**, № 2, 43—50 (нем.)

Рассматриваются вопросы испытания лаковых пленок: измерения времени высыхания, блеска, твердости, эластичности, светопрочности и погодостойкости. Отмечено, что развитие методов и приборов для испытаний лакокрасочных материалов происходит преимущественно не в области разработки новых методов, а протекает по линии улучшения, усовершенствования существующих способов. Библ. 52 назв. См. РЖХим, 1958, 3156 Б. Шемякин

30893. **Факторы, влияющие на испытания стабильности латексных красок при замерзании и последующем оттаивании.**— (Factors affecting freeze-thaw stability tests of latex paints.—), Offic. Digest, 1956, **28**, № 382, 1021—1022, 1023—1036 (англ.)

Изучено влияние на стабильность латексных красок (ЛК) при охлаждении и последующем отогревании: 1) кол-ва краски в таре, 2) т-ры охлаждения, 3) скорости охлаждения. Испытания проводили в основном с поливинилацетатными, а также акрилатными и бу-

тадиенстирольными ЛК. Оборудование состояло из холодильника емк. 0,22 *м*³, снабженного приборами, регулирующими и измеряющими изменение т-ры во времени. Установлено, что кол-во образца в таре и скорость охлаждения не оказывают значительного влияния на результаты испытаний. Т-ра охлаждения влияет сильно и чем она ниже, тем сильнее разрушается краска. Поэтому испытания на стойкость при охлаждении и отогревании следует проводить по одинаковому режиму. М. Гольдберг

30894. **Стабильность эмульсий. Осипов, Берсан, Снелл** (Emulsion stability. Osipow Lloyd), Birsan Saul, Snell Foster Dee). J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, **34**, № 1, 34—38 (англ.)

Согласно предложенной теории пленка на поверхности раздела рассматривается как энергетич. барьер, препятствующий коалесценции. Разработана ф-ла для определения стабильности эмульсии вода в масле и масло в воде; ф-ла дает результаты, совпадающие с экспериментальными. Э. Левина

30895. **Влияние климатических условий на краски, при их выдержке на воздухе. Гордон** (Weather variables which affect paint exposures. Gordon John A., Jr), Paint Ind. Mag., 1957, **72**, № 6, 30, 32 68—69 (англ.)

Приведено подразделение климатов на 5 общих типов, характеристика климатич. условий США, общие вопросы о влиянии последних на красочные системы при выдержке накрасок на панелях на воздухе. Б. Шемякин

30896. **Укрывистость пигментов и смесей пигментов. Сондерс** (The hiding power of pigment and mixtures of pigments. Saunders S. L. M.), J. Oil and Colour Chemists Assoc., 1957, **40**, № 8, 643-660 (англ.)

Приведены результаты опытов, из которых следует, что укрывистость некоторых пигментов увеличивается с возрастанием содержания в них цветных пигментов до определенной величины, а затем вновь уменьшается. Напр., оптимальная укрывистость наблюдалась при добавлении к TiO_2 (рутильной формы) небольшого кол-ва (~ 5%) пигмента гелиокрасного и лишь при значительном добавлении (~ 50%) желтого железоокисного пигмента. Изучалось также влияние на укрывистость типа связующего (пентафталевая смола, нитроцеллюлоза, смеси мочевиноформальдегидной смолы с резиловой или эпоксидной смолами). Укрывистость красок может зависеть от ряда факторов, не изучавшихся в данном случае, как, напр., от склонности пигмента к флоккуляции. Б. Шемякин

30897. **Возможности определения модификаций TiO_2. Лампрехт** (Unterscheidungsmöglichkeiten von Titandioxydmodifikationen. Lamprecht W.), Farbe und Lack, 1957, 63, № 7, 342—346 (нем.)

Краткий обзор методов определения обоих типов пигмента TiO_2 — рутила и анатаза, основанных на различных фотохим. р-циях катализируемых TiO_2. Б. Шемякин

30898. **Расчет чувствительности хрупкого лакового покрытия к деформации, на основе статистического регрессивного анализа. Далли, Дурелли** (Prediction of brittle coating strain sensitivity based on a statistical regression analysis. Dally J. W., Durelli A. J.), Proc. Soc. Exptl Stress Analysis, 1955, **13**, № 1, 169—180 (англ.)

Рассматриваются пять переменных, влияющих на чувствительность спец. хрупких покрытий (лаков для определения напряжений) к деформации. К таким переменным относятся число покрытий, т-ра, относительная влажность, т-ра отверждения и толщина покрытия. При помощи двух ур-ний для статистич. анализа на основе этих переменных возможно предопределять деформационную чувствительность хрупкого покрытия и выбирать число слоев, позволяющее изменять толщину покрытия и т-ру отверждения. Б. Шемякин

30899. **Исследование влияния рода и количества пигмента на проницаемость пленок. Бергер** (Untersuchungen über den Eifluß der Art und Menge von Pigmenten auf die Durchlässigkeit von Anstrichfilmen. Berger Harry), Dtsch. Farben-Z., 1956, **10**, № 7, 243—251 (нем.)

Исследования проводили на покрытиях, пигментированных цинковыми белилами, TiO_2, литопоном и сахтолитом (ZnS). Связующими служили хлоркаучук (пергут S 40), сополимер винилхлорида с винилизобутиловым эфиром (винофлекс MP 400), полиметилметакрилат (плексигум KP 709), лаковое льняное масло, льняной штандоль 30P, поливинилацетат (мовилит 30), пластифицированная мочевинная смола (резамин 204 F), Содержание пигмента было 60—100% по отношению к пленкообразующему. У пленок на основе пергута S 40 с увеличением кол-ва окиси цинка и двуокиси титана водопроницаемость вначале уменьшается, доходя до минимума (при 40%), затем вновь повышается. Пленки винофлекса MP400 со всеми пигментами набухают незначительно (за исключением окиси цинка, для которой набухание повышается при содержании ее 60%). Краски с плексигумом KP709 близки по свойствам к винофлексовым. Содержание окиси цинка > 80% в этом случае сильно повышает водопроницаемость. Пленки лакового льняного масла сильно набухают, но не пропускают воду. С литопоном и сахтолитом, при увеличении их содержания, набухание повышается до максимума, а затем падает; с окисью цинка наблюдается та же закономерность без отчетливого максимума. С двуокисью титана при повышении ее содержания набухание понижается. При исследовании влияния пластификаторов (клофена А-60 и синтола Т) установлено, что при содержании 20% пластификатора проницаемость пергута S 40 сильно понижается, а набухание увеличивается. Начало см. РЖХим, 1957, 28679. Н. Аграненко

30900. **Изменение способа определения твердости пленок аппаратом Клемана. Дантинн** (Proposition de modification de l'essai de durete des peintures par l'appariel Cleman (Scratch Test). Dantinne R.), Chim. peintures, 1957, **20**, № 7, 287—288 (франц.)

Предлагается заменить нож или шарик на режущем приспособлении аппарата Клемана стальным пером с закругленным концом, движущимся под углом в 45°. Результаты, полученные при испытании по предлагаемому способу, дают возможность получать более сравнимые цифры, чем при работе на обычном приборе Клемана. Н. Аграненко

30901. **Ускоренный метод определения стойкости к растрескиванию пленок мебельных лаков. Шрумпф, Картер, Хейдер** (Rapid method of evaluating check resistance of furniture lacquer films. Schrumpf Wm. J., Carter Roy M., Hader Robert J.), Industr. and Engng, 1956, **48**, № 8, 1327-1328; Offic. Digest, 1956, **28**, № 379, 79-89 (англ.)

Предлагается ускоренный метод проверки стойкости пленок мобельных лаков к растрескиванию путем определения эластичности на стержневом приборе (шкале гибкости). Для этого лаки с одинаковыми показателями по вязкости и сухому остатку наносятся на жестяную пластинку наливом (двумя слоями, в противоположных направлениях) и затем выдерживаются в течение 11 час. при 100°. Стойкость лака рассчитывается по ф-ле: среднее число циклов = 15,44— 12,29 × средний диаметр стержня (где 12,29 — коэф., соответствующий изменению числа циклов при изменении диаметра стержня на 25,4 *мм*). Цикл включает

попеременную часовую выдержку при т-рах +44 и —20°. Для практич. освоения метода рекомендуется производить калибровку в соответствии с применяемой шкалой эластичности и режимом испытания на морозостойкость. К. Беляева

30902. **Об инструментальных и визуальных методах определения и расчета окраски. Заушница** (O instrumentalnych i nieinstrumentalnych metodach oznaczania i rachunkubarwy oraz różnicy barwy. Zausznica Adam), Przem. włókienniczy, 1957, 11, № 1, Biul. Lab. kolorystyczn., 1—2, № 2, Biul. Lab. kolorystyczn., 3—4; № 3, Biul. Lab., kolorystyczn., 5—6 (польск.)

Краткий обзор методов. Л. П.

30903. **Новый метод вибропомола, улучшающий текучесть сыпучих красочных материалов. Меткаф** (Improved vibratory techniques speed granular paint materials flow. Metcalfe Lyne S.), Paint Ind. Mag., 1957, 72, № 1, 20, 49 (англ.)

Высокая текучесть пигментов, красителей, наполнителей и других сыпучих материалов и предотвращение комкования при хранении имеет существенное значение как при использовании их для изготовления различных красочных составов, так и для обеспечения стандартного веса при механич. способе затаривания. Описан новый высокопроизводительный вибратор кругового действия, дающий хорошие результаты. М. Ваньян

30904. **Компрессорные установки для окраски распылением и уход за ними. Валь** (Neuzeitliche Kompressoranlagen und deren sachgemäße Wartung für Lackierbetriebe. Wahl H.), Industrie — Lackier — Betrieb, 1957, 25, № 8, 213—216 (нем.)

Описаны некоторые конструкции компрессоров, приведены указания по уходу за ними. Б. Ш.

30905. **Современные печатные краски. Дифенбак** (Modern printing inks. Diefenbach William T.), Tappi, 1955, 38, № 7, A123—A124 (англ.)

30906 К. **Целлюлозные лаки. Киттель Г.** Перев. Л., Госхимиздат, 1957, 327 стр., илл., 12 р. 50 к.

30907 С. **Радиоактивные светящиеся пигменты. Обозначения и яркость свечения** (Radioaktive Leuchtpigmente. Bezeichnung und Leuchtdichte). Стандарт ФРГ, DIN 5043: 1956 (нем.)

30908 С. **Методы испытания малярных красок. Проба покрытий на удар шариками** (Prüfung von Anstrichstoffen. Kugelstrahlversuch an Anstrichen). Стандарт ФРГ, DIN 53154; 1956 (нем.)

30909 П. **Связующее для муаровых покрытий. Драммонд** (Wrinkle drying oil siccative. Drummond Folsom E.) [The Commonwealth Engng Co. of. Ohio]. Пат. США 2744832, 2744833, 8.05.56

Пат. 2744832. Патентуется новое связующее (I) для муаровых покрытий, отличающееся тем, что наряду с маслами (древесным, ойтисиковым, льняным) и смолами (копалами, альбертолями, канифольномалеиновыми, глифталевыми) I содержит смеси глицеридов к-т — изомерной кетолинолевой с элеостеариновой, или кетоэлеостеариновой с изомерной элеостеариновой. Весовые соотношения между указанными смесями глицеридов и маслами колеблются от 20 : 80 до 40 : 60. Такие I обеспечивают быстрое образование муарового рисунка, даже при воздушной сушке. Пат. 2744833. Дополнительным компонентом масляной части связующего для муаровых покрытий являются глицериды смеси изомерных оксиэлеостеариновых к-т. К. Беляева

30910 П. **Способ получения смол из фенолоспиртов и реакционноспособных карбонильных соединений. Швемер** (Verfahahren zur Herstellung von Harzen aus Phenolalkoholen und reaktionsfähigen Carbonylverbindungen. Schwemer Ralph) [Kurt Herberts & Co. vormals Otto Louis Herberts]. Пат. ФРГ 884869, 30.07.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 23, 5433 (нем.)]

Фенолоспирт обрабатывают (при pH 2—3) реакционноспособным карбонильным соединением с т. кип. > 80° (напр., циклогексаноном, ацетофеноном, бензофеноном, бензальдегидом, салициловым альдегидом) до получения продукта, растворимого в ароматич. углеводородах, после чего непрореагировавшее карбонильное соединение отгоняют. В реакционную смесь можно вводить пластификаторы, напр., жирные масла. Смесь (в вес. ч.) 165 крезолалкоголя, 100 бензальдегида, 55 касторового масла и 200 бутилацетата нагревают 3,5 часа при 96—128°. Полученная смола (200 ч.) растворима в ксилоле и образует на жести покрытия горячей сушки с высокой эластичностью. М. Альбам

30911 П. **Эпоксифенольные эфиры в производстве алкидных смол, модифицированных маслами. Коди, Уоллан** (Epoxy phenolic ethers in manufacture of oil alkyds. Cody William P., Wollan Telford C.) [Alkydol Lab., Inc.]. Пат. США 2731429, 17.01.56

Для улучшения атмосферостойкости покрытия на основе масляноалкидных смол, имеющих кислотное число в пределах 1—30 и получаемых из дикарбоновых к-т (адипиновой, себациновой) или ангидридов к-т (фталевого ангидрида) и алифатич. многоатомных спиртов (глицерина, пентаэритрита, триметилолпропана) и глицеридов жирных к-т, часть алифатич. многоатомных спиртов заменяется жидкими эфирами, содержащими эпоксигруппы. Эпоксиэфиры являются продуктами этерификации одноатомных или алкилзамещенных одноатомных фенолов (*п-трет*-бутилфенола, октилфенола, крезола, *п*-нонилфенола) первичными алкильными спиртами (глицидолом, 1,2-эпокси-3,4-дигидрокси-*н*-бутаном). При изготовлении алкидной смолы эпоксиэфиры, составляющие 10—60% от веса всех компонентов, взаимодействуют при нагревании с дикарбоновыми к-тами (фталевой) с образованием сложной эфирной связи. При получении алкидной смолы используются глицериды жирных насыщ. и ненасыщ. к-т, содержащих не менее 8 атомов С (льняное, соевое и дегидратированное касторовое масло). Напр,. 255 *г п-трет*-бутилфенола и 75 *г* NaOH растворяют в 500 ч. воды, в р-р добавляют 140 *г* эпихлоргидрина (при т-ре 43°) и начинают перемешивание, причем т-ра поднимается до 54°. Через 45 мин. т-ра снижается до 49°, и реакционную смесь нагревают для окончания конденсации до 83°, затем охлаждают, нейтрализуют к-той и промывают водой. Полученную вязкую жидкость обезвоживают в открытом реакторе при хорошем перемешивании. Выход глицидного эфира *п-трет*-бутилфенола 84%. 440 *г* рафинированного льняного масла и 130 *г* чистого пентаэритрита нагревают в присутствии небольшого кол-ва PbO при 232° до окончания алкоголиза. К реакционной смеси добавляют 150 *г* ранее приготовленного глицидного эфира и 280 *г* фталевого ангидрида и смесь нагревают при 232° до получения смолы с желаемым кислотным числом. Смолу разбавляют до 50%-ной конц-ии. Для отверждения покрытий на основе этой смолы применяют 0,05% нафтената Co и 0,5% нафтената Pb. Б. Киселев

30912 П. **Массы для поверхностного покрытия, содержащие полиэтилен. Спиндлер, Ширмессер** (Surface coating mass containing polyethylene. Spindler W., Scheermesser W.). Англ. пат. 731940, 15.06.55

Массу для поверхностного покрытия получают при растворении высокомолекулярного полиэтилена в органич. соединении при повышенной т-ре, охлаждении и получении геля, диспергировании геля в р-рителе и смешении полученной дисперсии с р-ром, пастой или дисперсией другого макромолекулярного в-ва в большинстве органич. соединений, применяемых для растворения полиэтилена. Рекомендуется часть р-рителя и органич. соединений механически отделять от дисперсии и заменять другой дисперсионной средой в соответствии с пат. 726668. Напр., полиэтилен с мол. в. 18 000 растворяют в бензоле, полученный гель вновь диспергируют в бензоле и дисперсию смешивают с бензольным р-ром полиизобутилена с мол. в. 200 000.
Б. Киселев

30913 П. **Способ получения термореактивных химически стойких покрытий на основе мочевиноформальдегидных смол. Резе** (Verfahren zur Herstellung durch Hitze härtbarer, chemikalienfeste Überzüge ergebender Harnsoff-Formaldehydharze. Reese Johannes) [Chemische Werke Albert]. Пат. ГДР 11955, 13.08.56

Способ состоит в совмещении обычной мочевиноформальдегидной смолы с относительно небольшим кол-вом соединения (I), содержащего не менее двух эпоксигрупп в молекуле с добавкой небольшого кол-ва органич. оснований в качестве отвердителя. I получают взаимодействием двухатомного фенола с эпихлоргидрином или дихлоргидрином в щел. среде. Отвердителем является третичный амин, преимущественно оксиамин, в кол-ве, достаточном для отверждения эпоксидных соединений. Напр., 100 ч. мочевиноформальдегидной смолы в виде р-ра в бутаноле (с содержанием 65% сухого остатка), смешивают с 4 ч. эпоксидной смолы на основе диоксидифенилпропана и эпихлоргидрина. К смеси добавляют 4 ч. бензольного 1%-ного р-ра *бис*-1,3-диметиламиноизопропанола. Пленка покрытия, полученная отверждением при 180°, бесцветна, не разрушается при 2-часовом кипячении в 3%-ной уксусной к-те и выдерживает действие 5%-ного NaOH при 80°.
Г. Цейтлин

30914 П. **Модификация растворов смол, модифицированных маслом** (Process for the modification of solutions of oil modified resins) [Chemische Werke Albert]. Англ. пат. 734675, 3.08.55

Растворы (в уайт-спирите или смеси его с бутанолом) модифицированных маслом смол, применяемых для лаков и красок (глифталевых, фенолоальдегидных, модифицированных маслами — льняным, касторовым, соевым, древесным), а также лак и краски, содержащие такие р-ры, модифицируют добавлением при нагревании р-ра в органич. р-рителе содержащих металл синтетич. смол (полученных согласно пат. 718283, 718284, 718359 (см. РЖХим, 1957, 49642, 72919)) в кол-ве, меньшем чем кол-во модифицированной смолы. Добавляемые смолы — смола из бутилата Al или Fe и ацетоуксусного эфира (или диэтилмалоната, формилацетофенона), смола из $AlCl_3$ и ацетоуксусного эфира. Добавляемая смола может быть обработана продуванием воздуха, или фталевым ангидридом.
Ю. Васильев

30915 П. **Способ получения отверждаемых лаков. Штарк** (Verfahren zur Herstellung von härtbaren Lacken. Starck Hans) [Chemische Werke Albert]. Пат. 12040, 23.08.56

Отверждаемые лаки, образующие пленки с особой химостойкостью и стойкостью к р-рителям, эластичностью, адгезией и хорошими электроизоляционными свойствами, получают смешением в присутствии р-рителей пластифицированных или непластифицированных фенольных резолов с пластифицированными или непластифицированными дициандиамидоформальдегидными смолами. Резолы получают из фенолов, обладающих меньшей реакционной способностью по отношению к формальдегиду, чем обычные фенолы. Напр., конденсируют в щел. среде *о*-крезол с формальдегидом (мол. соотношение 1 : 2), полученную смолу обезвоживают и этерифицируют бутанолом, пока не будет достигнута хорошая совместимость ее с ароматич. углеводородами. 50 ч. такой смолы смешивают с 50 ч. дициандиамидной смолы, полученной конденсацией 1 моля дициандиамида, 2 молей параформа и 1 моля триметилолпропанадипината.
Г. Цейтлин

30916 П. **Покровная композиция** (Coating composition.) [The Glidden Co.]. Австрал. пат. 165913, 24.11.55

Модификация эмульсионной покровной композиции, в которой вода способствует установлению вязкостных характеристик, а твердые в-ва (I) в системе являются инертными, не считая моновалентных анионных мыл (II) и белковых в-в. Среди последних эквивалентный объём соевого белка (III) занимает 1—13% объема I. II составляют 0,5—7% от общего объема I. Сумма объемов II и III может колебаться от 1,5 до 14% от объёма I. Отношение объема III к общему объему II колеблется между 1 : 3 и 9 : 1, а сумма их составляет меньше 5% от объёма I и колеблется между 1 : 1 и 13 : 1, когда сумма объемов составляет 5—14% общего объёма I. Кол-во воды в этой покровной композиции составляет 40—60% общего веса. Пигмент, входящий в твердую часть, может быть в виде хлопьев.
Б. Брейтман

30917 П. **Способ предотвращения оседания пигментов. Кюммель** (Verfahren zur Verhinderung des Absetzens von Pigmenten. Kümmel Paul). Пат. ФРГ 920144, 15.11.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 29, 6862 (нем.)]

К краскам в процессе их изготовления или после добавляют соли поверхностноактивных в-в, которые содержат группу —SO_3H и один алифатич. остаток, содержащий по меньшей мере 8 атомов C, напр., кислые сернокислые эфиры, алкил- или аралкилсульфоновые к-ты *о*-ацил или *о*-алкилпроизводные изэтионовой к-ты, N-ацил- или N-алкилпроизводные таурина; N-ацилсульфаниловые к-ты, и др., к которым добавляют до 0,5% (преимущественно 0,1—0,3%) NH_3 или неароматич. аминов, напр. этиламина, диэтиламина, буталамина, этаноламина, ди- и триэтаноламина, морфолина, пиперидина, пиридина, циклогексиламина, бензиламина и т. д., растворенных в небольшом кол-ве воды или в р-рителях с содержанием спиртов. Пигменты предварительно, до введения их в лаки, целесообразно перемешать с соответствующей солью на вальцах или в мельнице, а затем с другими составными частями лака, после чего могут быть добавлены загустители (Al соли высокомол. к-т).
Н. Аграненко

30918 П. **Способ приготовления красок, пригодных для нанесения во влажной атмосфере. Зегер** (Procédé d'exécution de peintures applicables par temps humide. Seeger C.) Франц. пат. 1100766, 23.09.55 [Peintures, pigments, vernis, 1956, 32, № 4, 337 (франц.)]

К обычным антикоррозионным краскам добавляют неорганич. в-во, способное набухать и адсорбировать воду (напр., силикагель, бентонит или другой силикат), в которое предварительно введен эмульгатор, растворимый в воде и в масле. Частицы этого в-ва могут быть покрыты тонким слоем нитролака. Можно добавлять также стабилизаторы или антиоксиданты в небольших кол-вах, напр. дифениламин
Н. Аграненко

30919 П. **Синтетические высыхающие масла. Кёнек** (Synthetic drying oils. Koenecke Donald F.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2733267, 31.01.56

Для улучшения твердости пленок, приготовленных

из полимеризованных высыхающих масел (I), при т-ре в пределах 50—250° I вводят в р-цию с в-вом (II), выбранным из к-т — малеиновой, фумаровой, тиогликолевой, тиосалициловой, меркаптофталевой, итаконовой, мезаконовой, акриловой, а также эфиров и ангидридов этих к-т. II берут в пределах от 0,01% до кол-ва, вызывающего желатинизацию. Получающийся продукт обрабатывают 0,1—1 моля на моль имеющихся в нем карбоксильных групп, органич. соединением (III), содержащим не менее двух функциональных групп, одна из которых является первичной или вторичной аминогруппой, а другая — гидроксильной (или же обе гидроксильные). Далее обрабатывают получающийся продукт к-той, в качестве которой можно взять моно-, ди-, и трихлоруксусную, трифторуксусную, ледяную уксусную и растворимые сульфокислоты. В качестве III могут применяться монопервичные или моновторичные аминоспирты, углеродная структура которых подобна алифатич., ароматич., алифатически-ароматич., углеводородным структурам, или таким же структурам, содержащим O и S. В частности, в качестве III можно применять 2-амино-2-(гидроксиметил)-пропандиол-1,3 или 2-амино-2-метилпропандиол-1,3. М. Гольдберг

30920 П. Способ улучшения лакокрасочных материалов. Эрбе, Кауфман (Verfahren zur Verbesserung von Anstrichstoffen. Erbe Friedrich, Kaufmann Waldemar) [Farbwerke Hoechst Akt.-Ges. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 947726, 23.08.56

Предложено применять, в качестве ускорителей высыхания лакокрасочных материалов, шиффовы основания, содержащие энольную группировку, в сочетании с некоторым кол-вом уже известных соединений сиккативирующих металлов (напр., нафтенатов Co, Mn, Pb и др.). Для получения оснований применяют ароматич. *о*-оксиальдегиды и *о*-оксикетоны (напр., *о*-оксибензальдегид, *о*-оксиацетофенон, 2-оксинафтальдегид) и первичные амины, могущие содержать и несколько аминогрупп (напр., анилин, этилендиамин, *о*-фенилендиамин, триэтилентетрамин, гидразин), причем указанные компоненты могут содержать так же другие заместители, напр., галоиды, нитро-, алкил-, алкокси- или арильную группы и т. п. Высыхание значительно ускоряется, при сравнении с действием только одних известных сиккативов. М. С.

30921 П. Печатная краска и процесс окраски листов пластифицированной поливинилбутиралевой смолы. Вудуэрт (Process for dyeing a sheet of plasticized polyninyl butyral resin and ink therefor. Woodworth Chester L.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2739080, 20.03.56

Печатная краска для окраски поливинилбутиралевых листов состоит из поливинилбутиралевой смолы, р-рителя для нее (типа спиртов, кетонов, хлорированных углеводородов и их смесей), пластификатора (напр., триэтиленгликоль-ди-(2-этилбутирата), красителя типа, содержащего 2—4 циклич. ядра в молекуле (напр., типа антрахинонового или фенилазо-β-нафтолового красителя), или смеси таких красителей, а также р-рителя для них типа кетонов, хлорированных углеводородов и их смесей; вязкость краски составляет 10—500 *спуаз*. Процесс окраски листов пластифицированной поливинилбутиралевой смолы с помощью такой краски состоит из стадий наложения краски на поверхность листа в виде множества пылинок (крошек), испарения р-рителя и выдержке окрашенных листов при т-ре 20—60° до образования на них сплошной красочной пленки. Окраску (печатание) можно проводить с помощью машины глубокой печати с тонко гравированными печатными валами. Б. Шемякин

См. также: Кремнийорганические смолы 30789. Полиэтилен 31208. Тефлон 30772. Строение и св-ва полимеров 30747. Образование мочевино-формальдегидных смол 30782. Соконденсация фенольной и резорциновой смол 30843. Поливинилхлорид и сополимеры 30766. Смеси поливинилхлорида с другими сополимерами 30831. Полиуретановые смолы 30788. Защита от коррозии: в химич. пром-сти 29136; лаками и красками 29179, 29180, 29181, 29199; битумные покрытия 29174; напыление защитных покрытий 29135. Проектирование распылительной камеры 29332. Адгезия 31247. Адгезия эпоксидных смол 30815. Токсичность сланцевой краски 29134

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

Редактор *Д. М. Сандомирский*

30922. Связь между составом латекса и свойствами вулканизатов. Липонский, д'Озак (Relation entre la composition du latex et les propriétés des caoutchoucs qui en sont issues. Liponski M., d'Auzac J.), Rev. gén, caoutchouc, 1955, 32, № 12, 1108—1113 (франц.; рез. англ., нем., исп., итал.)

Физико-механические свойства вулканизатов НК в большой степени зависят от природы и конц-ии некаучуковых компонентов латекса. Некоторые азотистые основания действуют как ускорители. Модифицируя условия коагуляции, можно воздействовать на величину модуля или обеспечивать, в случае необходимости, его постоянство. Напр., изменяя pH при коагуляции с 5,5 до 4, можно уменьшить модуль (600%) вулканизата с 60 до 35 *кГ/см²*. Природа дисперсной фазы и уд. поверхность глобул также влияет на свойства вулканизата. Пластич. свойства сырого каучука зависят от его мол. структуры и определяются природой растения. Динамич. теплообразование в вулканизатах существенно зависит от содержания N в латексе. При увеличении конц-ии так называемого активного N (в форме NH_2) в каучуке от 0,1 до 0,5 (условные единицы) теплообразование при многократных деформациях возрастает от 46 до 70°. Воздействуя на NH_2-показатель, можно регулировать теплообразование. Свойства главных торговых сортов каучука могут быть объяснены на основе этих наблюдений. Более чистый каучук (бедный компонентами серума) имеет низкие характеристики вулканизации, но легко обрабатывается, имеет хорошее сопротивление многократным деформациям, низкое теплообразование и хорошие диэлектрич. свойства. «Цельный» каучук имеет большие скорости вулканизации, модуль, теплообразование и хорошее сопротивление старению. Е. Вострокнутов

30923. Концентрирование латекса GR-S в колонне непрерывного действия. Стелл, Блэккуэлл, Генри (Concentrating GR-S latex by a continuous column. Stell R. C., Blackwell J. C., Henry P. J.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 11, 1835—1837 (англ.)

Установка непрерывного действия для концентрирования латекса (Л) GR-S низкотемпературной полимеризации состоит из стандартной колонны размером 13,7 × 2,74 *м*, из которой удалены тарелки, насоса, теплообменника, пеноуловителя и конденсатора. Уровень Л в колонне составляет 4,6 *м*, струя свежего и рециркулирующего Л подается через сопло дистрибутора. Меньшая часть конц. Л отбирается, большая — рециркулирует через теплообменник, смешивается с разб. Л и снова подается в концентратор. Вентили в

трубы, по которым циркулирует Л, покрыты эмалью, емкости футерованы эпоксидными смолами. Конденсатор установлен под углом 15° к горизонту и помещается непосредственно под пеноуловителем. Площадь теплообмена в конденсаторе и теплообменнике равна соответственно 204 и 28,4 *м²*, т-ра охлаждающей воды в конденсаторе 29°. Конденсат собирается в сосуд, где производится улавливание стирола. Производительность установки при конц-ии исходного и конц. Л соответственно 42,7 и 62,6% равна 1910 *кг/час* испаряющейся H_2O или 98200 *л/сутки* конц. Л при скорости циркуляции 590 *л/мин*, т-ре 40° и давл. 50 *мм* рт. ст. Вследствие большого объема парового пространства пенообразование и унос с паром незначительны, что сводит к минимуму возможность закупорки паровой линии. Даже при значительных колебаниях давления в системе, колебания давления в концентраторе незначительны за счет большого объема Л, находящегося в нем, по сравнению с объемом рециркулирующего и свежего Л, что приводит к уменьшению пенообразования. Установка проста в эксплуатации и имеет значительные преимущества перед существующими периодич. способами концентрирования Л.

И. Туторский

30924. **Методы испытания латекса. Асисава.** Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1954, 27, № 10, 696—710 (японск.)

Описаны методы испытания латекса (состав, устойчивость, вязкость, pH и др.) и каучуковой пленки.

Ю. Ермаков

30925. **Приготовление однородных латексных смесей.** Асисава. Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1954, 27, № 10, 639—658 (японск.)

Описаны применяемые при составлении латексных смесей ускорители и активаторы, влияние pH среды на растворимость ZnO в присутствии различных активаторов, влияние прибавления NH_4NO_3 на вязкость системы ZnO — латекс, диспергаторы и их действие в зависимости от вводимого кол-ва стабилизатора и астабилизатора.

Ю. Ермаков

30926. **Графический метод определения толщины пленок, полученных желатинированием латекса в гипсовых формах. Хилл, Ханкс, Ходж** (A graphical technique for determining the thickness of cast latex films. Hill James T., Hanks Guy A., Hodge John W., Jr), Rubber Age, 1957, 81, № 5, 804—806 (англ.)

Применяют цилиндрич. форму, изменение уровня латекса (Л), в которой определяют поплавковым уровнемером. Пленки сушат ИК-излучением. Зависимость «$(H_0—H_t)$ — толщина пленки» имеет вид прямой. H_0 — первоначальный уровень Л, H_t — после *t* мин. отложения. Для определения толщины пленок строят кривую «уровень Л — время отложения», затем по калибровочной прямой находят толщину пленки в любой момент желатинирования. При изменении размера и типа формы и конц-ии Л строят новую калибровочную прямую.

И. Шмурак

30927. **Применение эластомеров для получения изделий, подвергающихся действию радиации. Харрингтон** (Elastomers for use in radiation fields. Harrington Robert), Rubber Age, 1957, 81, № 6, 971—980 (англ.)

При облучении деформированных образцов резин γ-излучением большой энергии (Co^{60} или отработанные элементы урановых реакторов) наблюдается растрескивание резин. Так как озоностойкие резины из силиконовых каучуков или хлорсульфированного полиэтилена при облучении не растрескиваются, образование трещин объясняется действием O_3, образующегося при облучении воздуха. Образование трещин возможно также вследствие изменения структуры полимера под действием радиации, образования свободных радикалов в окружающей атмосфере или самом образце или образованием газообразных продуктов (напр., NO_2). При облучении резин из бутадиен-стирольного (PR 408-70) или нитрильного (хайкар 1001) каучуков при деформации соответственно 230 и 520% дозами с $1—10 \cdot 10^7$ рентген на воздухе наблюдается растрескивание, доходящее до разрушения; в вакууме трещины не образуются. При облучении резин из PR 408-70 дозой $5 \cdot 10^7$ рентген на воздухе при атмосферном давлении не наблюдается эффекта последействия облучения по изменению твердости, эластичности, относительного удлинения и сопротивления разрыву в течение 3 суток. Мощность дозы в интервале $10^4—10^7$ рентген/час не влияет на изменение свойств различных полимеров при облучении [испытывали бутилкаучук, полиэтилены (аджилен, хайпалон, ирратен), тефлон, полиуретан (дизогран — 13), неопрен, хайкар 1001, силиконовый каучук, PR 408-70, виниловый полимер (вайфлекс-L-10)].

И. Туторский

30928. **Пластмассы на основе производных каучука. Диас-Роблес** (Plásticos derivados del caucho. Diaz Robles Natalia), Rev. plast., 1957, 8, № 44, 95—101 (исп.)

Обзор методов получения, свойств и применения хлорированного, гидрохлорированного, окисленного и циклизированного каучука. Бабл. 23 назв.

Л. Песин

30929. **Морозостойкая резина. Риттер** (Arktischer Gummi. Ritter F. J.), Kautschuk und Gummi, 1957, 10, № 9, 222WT—WT227 (нем.)

Присоединение 0,5—2 мол.% тиокислоты к НК на вальцах, в латексе или в р-ре устраняет кристаллизацию при растяжении до 500%, лишь немного снижает сопротивление разрыву и несколько повышает сопротивление старению и истиранию вулканизатов. Вследствие отсутствия кристаллизации температурный предел эластичности приближается к т-ре стеклования, при этом во всех случаях играет роль строение тиокислоты. Устранение кристаллизации происходит также при р-ции тиокислоты с вулканизатом. Модифицированный НК хорошо усиливается сажей; т-ру стеклования снижают, добавляя соответствующие пластификаторы.

В. Кулезнев

30930. **Влияние химической природы растворителей на окисление каучука в растворах. Дегтева Т. Г., Кузьминский А. С.** Докл. АН СССР, 1957, 115, № 2, 339—342

Изучена кинетика окисления (О) при 90° 1%-ных р-ров очищ. Na-бутадиенового каучука в ароматич., нафтеновых и нафтено-ароматич. р-рителях, отличающихся разной реакционной способностью к О. Р-рители могут замедлять процесс О каучука (бензол, толуол, ксилол), ускорять его (этилбензол, изопропилбензол, тетралин), либо не принимать участия в процессе (декалин), являясь разбавителями. При повышении т-ры до 100° декалин ускоряет О. По ускоряющему действию применяемые р-рители располагаются в следующий ряд: тетралин > изопропилбензол > этилбензол, по замедляющему действию: бензол > толуол > ксилол.

Л. Золотаревская

30931. **Измерения скорости окисления вулканизатов натурального каучука. Вейт** (Oxidation rate measurements of hevea rubber vulcanizates. Veith A. G.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 10, 1775—1778 (англ.)

Скорость (*r*) окисления вулканизатов НК описывается ф-лой, аналогичной ф-ле для скорости окисления олефинов: $r = r_0 + k_a (O_2)_r (I)$, где r_0 — начальная скорость окисления, $(O_2)_r$ — кол-во O_2, прореагировавшего с каучуком, k_a — автокаталитич. константа. Ф-ла I спра-

ведлива вплоть до 1 ммоля O_2 на *г* каучука. При окислении ненаполненных или наполненных печной сажей или мелом вулканизатов с альтаксом *r* линейно зависит от кол-ва поглощенного O_2. При окислении ненаполненных вулканизатов с каптаксом r_0 и k_a линейно возрастают с увеличением кол-ва связанной *S*. Значения r_0 и k_a зависят от типа ускорителя, с более активными ускорителями получаются вулканизаты с пониженным сопротивлением окислению. Значения энергии активации (*ккал/моль*) в индукционном и автокаталитич. периоде окисления резин, полученных с разными ускорителями, равны соответственно: с каптаксом 32, 19; с дифенилгуанидином 25,—; с продуктом конденсации ацетальдегида с NH_3 32, 25. Среднее значение энергии активации окисления в автокаталитич. периоде (21 *ккал/моль*) хорошо согласуется со значением энергии активации окисления сквалена, инициированного перекисью бензола (21,8 *ккал/моль*) (Tobolsky A. V., Mesrobian R., J. Polymer Sci., 1947, 2, 462), что указывает на одинаковую последовательность и температурный коэф. элементарных стадий окисления резин и олефинов. С увеличением уд. поверхности наполнителя k_a уменьшается (за исключением $CaCO_3$), что объясняется обрывом реакционных цепей на поверхности наполнителя и различной конц-ией начальных активных центров вследствие образования различного кол-ва перекисей при вулканизации, а также абсорбцией O_2 на поверхности наполнителя.

И. Туторский

30932. Синтезы бутадиенстирольных эластомеров и полисульфонов при помощи γ-излучения. Д'Эмаус, Брей, Мартин, Андерсон (Syntheses of butadiene-styrene elastomers and of polysulfones by gamma radiation. D'Emaus H. Moeremans, Bray Bruce G., Martin Joseph J., Anderson Leigh C.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 11, 1891—1896 (англ.)

При сополимеризации 1,3-бутадиена (I) и стирола под действием γ-излучения (Co^{60}) при 10—15° в зависимости от дозы облучения (*мега* ф. э. р.), энергетич. выход р-ции (число молекул на 100 *Эв*) равен: для I, заправленного фенил-β-нафтиламином; без добавок: 20,78; 43,3; с $K_2S_2O_2$ 26,92; 31,7; с $K_2S_2O_8$ 31,57; 79,4; с накконалем 33,3; 37,2; 3,26; 403; 6,99; 125; с алконоксом 3,63; 415; для незаправленного I: без добавок 8,88; 34; с алконоксом 8,04; 154; со стеаратом Na 3,7; 346; 4,3; 172; со стеаратом Zn 3,87; 0; 6,75; 527; со стеаратом Ca 4,29; 372; 6,75; 588; с олеатом Pb 4,51; 921. Сополимеры, полученные с накконалем или алконоксом, являются эластомерами; остальные сополимеры не обладают ценными свойствами. Присутствие ингибитора незначительно сказывается на выходе р-ции и свойствах сополимеров. При сополимеризации с непредельными соединениями при мощности дозы 153—162 тыс. ф. э. р./час. при 8—15° энергетич. выход р-ции значительно выше, чем при сополимеризации углеводородов. При сополимеризации SO_2 с изобутиленом или стиролом выход незначителен даже при больших дозах; с бутеном-2 выход в зависимости от дозы увеличивается экспоненциально. Содержание SO_2 в сополимерах (в %) и интервал размягчения равны соответственно: с бутеном-2 51,6; 240—316°; с бутеном-1 52,2; —; с I 53; 292—305°; с пропиленом 59,9; 280—310°. Во всех случаях в сополимерах молярное отношение SO_2 : мономер равно 1 : 1.

И. Туторский

30933. Применение силиконовых каучуков в авиации. Борель (L'utilisation des caoutchoucs de silicone dans l'aviation. Borel Roger), Matér. et techn. engins-fusées et aviat. T. 1. Paris, A. E. R. A., 1956, 411—415 (франц.)

Обзор. Ю. М.

30934. Обработка силиконового каучука. Белджин (Processing silicone rubber. Belgion J. R.), Rubber J., 1957, 133, № 18, 619—620 (англ.)

Краткая статья.

Л. З.

30935. Применение силиконового каучука для селективного разделения. Каммермейер (Silicone rubber as a selective barrier. Kammermeyer Karl), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 10, 1685—1686 (англ.)

На описанном ранее (Brubaker D. W., Kammermeyer Karl, Industr. Engng Chem., 1952, 44, 1465—1467) оборудовании проведено эксперим. исследование проницаемости и разделения газов с помощью пленок из силиконового каучука (СП). По сравнению с другими полимерными пленками, газопроницаемость СП наиболее высока. Из исследованных газов (CO_2, H_2, He, N_2, O_2) наибольшее значение проницаемости получено для CO_2 через СП без подложки. Из приведенных данных по разделению газовых смесей $N_2 - O_2$ и $CO_2 - O_2$ следует, что СП можно применять для разделения в системах газ — газ, газ — пар и пар — пар. Высокая проницаемость СП и большая скорость прохождения газов через них позволяют вдесятеро уменьшить требуемую площадь поверхности при разделении газов по сравнению с другими полимерными пленками

Л. Золотаревская

30936. Карбоксилсодержащие каучуки. Сообщение 2. Основные свойства резин на основе карбоксилсодержащих каучуков. Долгоплоск Б. А., Рейх В. Н., Тинякова Е. И., Калаус А. Е., Корюшенко З. А., Сладкевич Е. Г., Каучук и резина, 1957, № 6, 1—6

Каучуки: полиизопреновый, полибутадиеновый, бутадиенстирольный, бутадиеннитрильный с содержанием в основной цепи 1,5—3% метакриловой к-ты вулканизуются с помощью окисей и гидроокисей металлов (особенно MgO или $Ca(OH)_2$) в присутствии или в отсутствие агентов серной вулканизации и обладают хорошими технологич. свойствами, за исключением низкого сопротивления подвулканизации. Наличие в резиновой смеси тиурама устраняет текучесть резин при т-рах ⩾ 100°. Благодаря ориентации при растяжении, карбоксилсодержащие полимеры имеют высокое сопротивление разрыву (соответственно: 275, 337, 350, 450 *кГ/см²*), высокие модули (50—80 *кГ/см²*) и относительные удлинения (~ 800%), хорошую эластичность по отскоку, низкое теплообразование при многократных деформациях, повышенное сопротивление тепловому старению и разрастанию порезов и трещин при статич. и динамич. режиме деформации. Повышение густоты пространственной сетки (увеличение содержания метакриловой к-ты) приводит к монотонному (без явления оптимума) изменению мех. свойств. При т-ре ⩾ 100° кристаллизационная сетка вулканизата плавится, восстанавливаясь вновь с понижением т-ры. Наполнители при введении в смесь не оказывают усиливающего действия. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 19945.

В. Кулезнев

30937. Новые синтетические эластомеры. Натта (New synthetic elastomers. Natta G.), Rubber and Plast. Age, 1957, 38, № 6, 495—499. Discuss., 501 (англ.)

Доклад, на Международном симпозиуме по СК в Лондоне 26—28 марта 1957 г. Рассматриваются результаты работ лаборатории автора (Институт промышленной химии, Милан) по получению изотактич. и атактич. полимеров ди- и α-олефинов с определенной стерич. конфигурацией. С применением катализаторов, содержащих металлы переменной валентности, получены следующие стереоизомеры полибутадиенов: кристаллич. *транс*-1,4, т. пл.> 145°; *цис*-1,4 слабо кристал-

лич. при комнатной т-ре и кристаллизующийся при растяжении; *цис-транс*-1,4, аморфный или слабо кристаллич.; 1,2-синдиотактич. кристаллич. т. пл.> 155°; 1,2-изотактич., кристаллич. т. пл.> 125°; 1,2-атактич., аморфный. Значение периода идентичности, найденное для *цис*-1,4-полибутадиена (8,6 А), больше теоретически предполагаемого значения вследствие отталкивания между соседними атомами H группы CH_2. Приведены модели структур различных стереоизомеров. Изотактич. полибутадиен имеет сферич. конфигурацию цепи с трехмерной симметрией, аналогичной поли-α-бутену. Присутствие небольшого кол-ва *цис*-1,4-звеньев в *транс*-1,4-полибутадиене снижает его степень кристалличности и т-ру плавления. Особенно перспективным автор считает изучение полимеров α-олефинов, так как исходные мономеры (пропилен, этилен, бутилен) в 3—5 раз дешевле бутадиена. При анионной полимеризации α-олефинов, образующиеся полимеры имеют высокий мол. вес, отсутствие разветвлений и концевые винилиденовые и *н*-алкильные группы, в то время как при катионной полимеризации образуются разветвленные полимеры с концевыми винильными и изоалкильными группами. Атактич. поли-α-олефины являются эластомерами с более гибкой цепью, чем полиизобутилен вследствие меньших стерич. препятствий при вращении вокруг связи C—C. Эластичность полимеров возрастает, а т-ра стеклования снижается с увеличением длины боковой цепи в макромолекуле (от C_1 до C_4). Сополимеры α-олефинов обладают более низкой т-рой стеклования, чем гомополимеры. Высокая эластичность сополимеров объясняется увеличением гибкости цепи вследствие легкости вращения вокруг незамещ. C—C связи, низкой т-ры стеклования и затруднением кристаллизации полимера вследствие нарушения регулярности цепи. Явление текучести полимеров устраняется путем хим. вулканизации, способность к которой полимер приобретает в результате сополимеризации с небольшим кол-вом диолефинов или других мономеров с реакционноспособными группами, или введения в макромолекулу кислых (SO_3H, SO_3Cl, COOH) или основных групп. Поперечное сшивание может также осуществляться за счет высокой реакционноспособности третичного атома C. Характер кривых растяжения резин из сополимеров и кристаллизующихся эластомеров (НК) аналогичен, т. е. резины обладают низкими начальными модулями и высоким сопротивлением разрыву. Устранение текучести вследствие образования микрокристаллич. элементов автор называет физич. вулканизацией. Способность к последней полимер приобретает вследствие того, что макромолекула состоит из чередующихся упорядоченных отрезков цепей, имеющих определенную конфигурацию (стереоблокполимеры). При растяжении стереоблокполимеров возникают микрокристаллич. области, устраняющие течение полимера, что может быть сравнимо с термолабильной обратимой вулканизацией. Сополимеры α-олефинов являются весьма перспективными эластомерами вследствие дешевизны исходных мономеров, высоких эластичных и прочностных свойств, а также высокого сопротивления старению и химической стойкости вследствие своей предельности.

И. Туторский

30938. **Программа разработки новых полимеров для военно-воздушного флота. Постелнек** (Air force polymer development program. Postelnek William), Rubber World, 1957, **136**, № 4, 543—545, 597 (англ.)

Основной задачей работ является синтез тепло-, топливо- и маслостойких эластомеров. Исследования ведут в направлении синтеза новых органич. эластомеров (кель-F, фторированные полиэфиры), фторалкилсиликонов, гетероатомных фторсодержащих полимеров и неорганич. полимеров. Вулканизаты кель-F и фторированного полиэфира характеризуются соответственно следующими свойствами: сопротивление разрыву (*кГ/см²*) 168, 154—168; относительное удлинение (%) 405, 125—225; твердость 55, 70—80; остаточное удлинение (%) 20, 0—1. После старения свойства этих вулканизатов ухудшаются. После 70 час. при 228° сопротивление разрыву вулканизата кель-F-214 уменьшается до 56 *кГ/см²*, а фторированного полиэфира после 70 час. выдержки при 176° — до 70—93 *кГ/см²*. Попытки синтеза гетероатомных полимеров с миним. кол-вом связей C—C или совершенно без них, привели к получению смолообразных перфтордиамидинов: $NC-(CF_2)_3-CN + NH_3 \rightarrow H_2N-C(=NH)-(CF_2)_3C(=NH)NH_2 \rightarrow$ полимер. Потеря веса этих продуктов после выдержки 12 и 24 час. при 350°, равна 1—2% и 2,5—3,0% соответственно, после 6 час. при 400° — 17%; экстрагирование 1 час. конц. HNO_3 не вызывает никаких изменений. В настоящее время в различных местах ведут исследования следующих неорганич. полимеров: 1) —B—N—B—N—; 2) —P—O—P—O—; 3) —B—P—B—P—; 4) —Si—O—B—; 5) —Si—O—P—; 6) —Si—O—Al—; 7) —P—N—P—; 8) сложные эфиры Be. С точки зрения синтеза теплостойких полимеров наибольший интерес представляют системы 1 и 3, но пока практически ценные материалы не получены. Исследования в этом направлении особенно интересны, так как современные органич. полимеры могут удовлетворить потребности авиации лишь в течение ближайших 5 лет.

Ю. Дубинкер

30939. **Оценка вулканизатов сополимеров бутилакрилата и акрилонитрила [арон А-622 (SO)]. Ямада, Кобаяси,** Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rub. Ind., 1957, **30**, № 7, 507—513, 569—570 (японск.; рез. англ.)

Сополимеры бутилакрилата и акрилонитрила [арон А-622 (SO)], вулканизованные триэтилентетрамином или тримeновым основанием, обладают высокой теплостойкостью, вулканизованные перекисью бензоила таковой не обладают. Дифенилалгуанидин и MgO ускоряют вулканизацию триэтилентетрамином. Антиоксиданты не улучшают сопротивления вулканизатов тепловому старению. Вулканизаты обладают высоким сопротивлением естественному старению, особенно при наполнении углеродными или белой сажами, и высокой маслостойкостью. Добавка синтетич. полимеров к сополимерам не улучшает их морозостойкости. Электроизоляционные свойства недостаточно высоки, но их можно улучшить довулканизацией.

И. Туторский

30940. **Диффузионная теория адгезии сополимеров друг к другу. Воюцкий С. С.,** Каучук и резина 1957, № 7, 23—26

Теория молекулярного взаимодействия между в-вом клея и склеиваемой поверхностью и электрич. теория адгезии не подтверждаются эксперим. данными. Представление об аналогии между аутогезией и адгезией и сведение последней к диффузии участков цепных молекул, приводящей к исчезновению границы между клеем и склеиваемыми поверхностями, позволяет объяснить многие хорошо известные факты, напр. зависимость работы адгезии от скорости отрыва, возможность высокой адгезии только при одинаковой полярности высокополимера, влияние продолжительности контакта и т-ры на прочность склеивания, резкое уменьшение адгезии каучуков в результате вулканизации, важность «освежения» склеиваемых поверхностей и зависимость адгезии от величины, формы и полярности молекул высокополимеров. Ю. Дубинкер

30941. **Динамические механические свойства резиновых смесей. Мей, Амеронген** (Dynamisch-me-

chanische Eigenschaften von Kautschuk-Mischungen. Meij S. de, Amerongen G. J. van), Kautschuk und Gummi, 1956, 9, № 3, WT56—WT62, WT64, WT66 (нем.)

Исследованы динамич. свойства различных ненаполненных и наполненных смесей из НК, бутилкаучука, бутадиенстирольного каучука и вулколлана с помощью электромагнитного вибратора, подобного описанному в работе Диллона и др. (J. Appl. Phys., 1944, 15, 309). Прибор несколько усовершенствован и позволяет осуществлять деформации сжатия и сдвига. Измерения проводили в интервале частот 5—200 *гц*, т-р от −40 до +100°, максим. амплитуда силы 10^7 *дн*. Образцы имели вид цилиндров с максим. высотой 10 *мм* и поперечником 20 *мм*. Изучено влияние на модуль и потери статич. деформации, масштабного фактора, т-ры, частоты, амплитуды деформации, а также некоторых рецептурных факторов. Для ненаполненной смеси из НК динамич. модуль возрастает приблизительно вдвое с увеличением статич. сжатия от 0 до 25%, независимо от фактора формы образца. Абс. значение модуля при нулевом статич. сжатии возрастает примерно втрое при увеличении фактора формы от 0,1 до 1,24. Влияние т-ры на модуль и потери для ненаполненных смесей практически отсутствует в интервале 20—100°, в то время как для саженаполненных смесей модуль уменьшается в том же интервале в 2,2—2,5, а потери в 3—4 раза. Наиболее существенно влияние т-ры для наполненных смесей из бутилкаучука. Наблюдается второй максимум потерь в области 80° для смеси из НК, содержащей 50 вес. ч. стиролбутадиеновой (85 : 15) смолы. Заметно влияет частота лишь в смесях из бутилкаучука. Амплитуда деформации существенно влияет в наполненных смесях из бутадиенстирольного и в особенности бутилкаучука. Механич. потери ($\operatorname{tg} \delta$) ненаполненных серных вулканизатов НК (ускоритель-сантокюр) составляют 3%, потери в тиурамовых вулканизатах 6%. Малые потери характерны также для смесей с добавками анилиновой смолы (20—30%) и аэросила (40%). Е. Вострокнутов

30942. Проникновение органических жидкостей через резины. Мюллер (Permeability of rubber to organic liquids. Mueller William J.), Rubber Age, 1957, 81, № 6, 982—987 (англ.)

Определяли проникновение диизобутилена, SR-6 (топливо, 40% ароматики), метилового спирта, метилэтилкетона, CCl_4, этилацетата и бензина через СК: стирольный, тиокол, паракрил 18, паракрил 35 и неопрен при 25, 50 и 105°. Описаны аппаратура, методика эксперимента, рецепты смесей и ф-лы вычислений. Проницаемость логарифмически растет с т-рой. Найдено соотношение между проницаемостью Y и растворимостью жидкости в каучуке X: $Y = aX^2$, a — константа для данной т-ры и времени. Тиокол обладает наименьшей проницаемостью. Скорость проникновения жидкости через каучук возрастает при одинаковой их степени полярности и уменьшается при различной полярности. Наибольшая степень проникания через все каучуки у бензина, наименьшая — у диизобутилена и метилового спирта. И. Фарберова

30943. Спектроскопическое исследование масел, применяемых в масляных каучуках. Линниг, Стюарт (A spectroscopic study of oils used in oil-extended rubber. Linnig Frederic J., Stewart James E.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1957, 59, № 1, 27—40 (англ.)

Получены ИК-спектры (2—15 μ) двух серий фракций различных масел, а также УФ- (210—340 *м*μ) и ИК-спектры (15—40 μ) нескольких отдельных образцов. Фракции получали: (А) экстракцией масла из р-ра в пентане с помощью HCl и затем H_2SO_4 возрастающей конц-ии; (Б) хроматографич. разделением на силикагеле с применением для вымывания фракций пентана, C_6H_6, CCl_4 и этанола. Имеется сходство между парафиновыми фракциями, полученными методами А и Б: в них содержатся линейные, разветвленные и циклич. углеводороды. Первые и вторые ацидафины и вымываемые бензолом фракции также сходны и содержат ароматич. кольца, конденсированные, или соединенные боковыми цепями, наряду с наличием групп OH и NH_2. Азотистые основания 1-й группы состоят в основном из амидов, 2-й группы — из амидов вместе с соединениями, содержащими CO, OH и O. Фракции, вымываемые CCl_4, содержат соединения с группами NH_2, OH, $CONH_2$ и O, тогда как вымываемые этанолом содержат еще органич. к-ты; последние присутствуют также в азотистых основаниях 2-й группы. Указанные компоненты различны в различных маслах. Увеличение содержания разветвленных и кольцевых структур ведет к увеличению содержания активных атомов H у третичных атомов C, что приводит к изменению сопротивления старению каучуков с различными маслами. Сопротивление старению увеличивается, если активность атомов H полимера больше, чем таковая в масле. В. Кулезнев

30944. Свойства силикатных синтетических каучуков. Писаренко А. П., Емельянова А. П., Захарченко П. И., Каучук и резина, 1957, № 2, 6—13

Усиленные силикатным наполнителем бутадиенстирольные каучуки, условно названные силикатными, характеризуются наличием большого кол-ва геля каучук-наполнитель, однородностью распределения последнего, а их вулканизаты — высоким сопротивлением разрыву, многократным деформациям (в 2 раза больше, чем для резин с белой сажей) и естественному старению. Значительно превышают по эластичности сажевые вулканизаты. Силикатные каучуки на основе бутадиенстирольных полимеров низкотемпературной полимеризации обладают еще более высокими показателями. Из силикатных каучуков возможно изготовление цветных монолитных и микропористых подошв, хорошо зарекомендовавших себя в опытной носке. В. Кулезнев

30945. Саже-каучуковый комплекс I. Кубота. Раба дайдзесуто, Rubber Digest, 1957, 9, № 8, 10—29 (японск.)

Обзор.

30946. Заметки о достижениях в производстве изделий из термопластичных материалов и резины. Стерн (Thermoplastics progress. An occasional commentary. Stern H. J.), Rubber J., 1957, 133, № 9, 269—270 (англ.)

Важнейшей особенностью произ-ва изделий из пластмасс является применение гранулированных материалов, подача которых в прессформы или шприцмашины производится автоматически. В настоящее время некоторые резиновые изделия, напр. изоляцию кабелей и проводов, можно изготовлять аналогичным образом. Для этого резиновые смеси после приготовления на вальцах измельчают в спец. грануляторах. Гранулы покрывают порошкообразным или жидким ускорителем и тальком, чем облегчается, в частности, их транспортировка и технологич. обработка. Применение гранулированных резиновых смесей дает значительный экономич. эффект. Ю. Дубинкер

30947. Последние достижения в технологии резины. Прайер (Desarollos recientes en la tecnologia de la goma. Pryer W. R.), Goma, 1955, 3, № 28, 27—29; № 29, 28—29; № 30, 28—29; № 31, 27—29; № 32, 27—30 (исп.)

Обзор применения некоторых ингредиентов резиновых смесей, изготовляемых фирмой Imperial Chemical Industries. Л. Песин

30948. **Изучение структуры вулканизованного каучука. 17. Инфракрасные спектры вулканизата. 18. Инфракрасные спектры вулканизата, обработанного гидразингидратом. 19. Обнаружение тиокетонных групп в вулканизате по инфракрасным спектрам.** Канбара, Мурасима, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1956, 29, № 11, 951—954; 1957, 30, № 1, 5—10, 10—14, 77 (японск.; рез. англ.)

17. Вулканизаты с S_2Cl_2 имеют в ИК-спектре полосы поглощения 1310, 1358 и 681 *см*$^{-1}$. Новая полоса при 681 *см*$^{-1}$ обусловлена, по-видимому, связью C—Cl, полоса 1710 *см*$^{-1}$ — связью C=O, что указывает на образование при холодной вулканизации связей CCl_2. Полоса 1358 *см*$^{-1}$, по-видимому, обусловлена связью C=S. Обнаружено заметное уменьшение кол-ва двойных связей при вулканизации по Пичи. З. Нудельман

18. Исследование проводили для обнаружения групп >C=S по спектрам поглощения образующихся при обработке гидразонов или кетазинов. В качестве моделей кетазинов синтезированы *бис*-ди-метилазиметилен, *бис*-метилэтилазиметилен, *бис*-диэтилазиметилен и *бис*-метилфенилазиметилен. Определяли полосу 1630—45 *см*$^{-1}$, обусловленную группой C=N и др. Резина холодной вулканизации, содержавшая большое кол-во групп C=O, после обработки гидразингидратом дает полосу 1565 *см*$^{-1}$ (группа C=N) и полосу 1710 *см*$^{-1}$ (C=O), полосы 788 и 689 *см*$^{-1}$ (C—Cl) исчезают. В обычно вулканизованном каучуке заметных изменений не обнаружено. В. Шершнев

19. Тиокетонные группы в вулканизате обнаруживали по спектрам продуктов обработки его бензилхлоридом или 2,4-динитрофенилгидразином. Наблюдалась слабая широкая полоса поглощения 710—690 *см*$^{-1}$ (группа C-Cl), а также полоса 1510 *см*$^{-1}$, обусловленная группой C=N и др. Исследовали также хим. состав продуктов, их модуль и т. д. Полученные результаты указывают на возможность обнаружения тиокетонных групп. Часть 16 см. РЖХим, 1958, 27186. В. Шершнев

30949. **Действие свободных радикалов на каучук. X. N-хлоримиды как новые замедлители вулканизации.** Фурукава, Ямасита, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Ruber. Ind., 1957, 30, № 5, 333—337, 400 (японск.; рез. англ.)

В качестве замедлителей вулканизации применяют N-хлорсукцин- и N-хлорфталимиды — белые порошки без запаха, по устойчивости сравнимые с N-хлормеламином. Указанные в-ва можно применять в смесях с большим содержанием сажи, они снижают скорость вулканизации, не влияя на время достижения оптимума и механич. свойства вулканизатов. Часть IX см. РЖХим, 1958, 6538. И. Туторский

30950. **Изменение электрических характеристик кабелей с резиновой изоляцией в результате их теплового старения.** Карапетян М. А., Изв. АрмССР. Сер. техн. н., 1957, 10, № 4, 69—74 (рез. арм.)

В условиях, близких к эксплуатационным, испытывали куски кабелей с резиновой изоляцией (смеси ТС-35 и ТСШ-35) типа СРГ-3000в 1 × 1,5 и 1 × 4,0 *мм*^{2}, КНРП-500в 2 × 1,5 *мм*^{2} и опытный 6-жильный электротракторный кабель. Концы кабелей изолировали от воздуха. После старения в термостате (10 час., 45 и 75°) угол диэлектрич. потерь и емкость уменьшались тем больше, чем выше т-ра. Испытания изоляционной резины на воздухе дают неверные результаты. И. Фарберова

30951. **Применение клешнеобразующих агентов в резиновой промышленности.** Эйкен (Uses of sequestering agents in rubber. Aiken J. K.), Rubber and Plast. Age, 1957, 38, № 6, 541—543 (англ.)

Обзор. Применение клешнеобразующих агентов, в частности этилендиаминотетрауксусной к-ты, для стабилизации латекса, предохранения резины от действия Cu в водн. среде, стимулирования окислительно-восстановительной каталитич. системы в произ-ве GR-S и других синтетич. эластомеров, получаемых эмульсионной полимеризацией. Библ. 10 назв. З. Нудельман

30952. **Автоматизация в резиновой промышленности.** Лангтон (Automation in the rubber industry. Langton N. H.), Process Control and Automat., 1957, 4, № 4, 121—125 (англ.)

Обзорная статья. ВЧ-нагрев (20 и 36 *Мгц*) имеет при правильной конструкции электродов большое преимущество перед другими методами нагрева, обеспечивая равномерный прогрев, увеличение производительности (до 300%) и упрощение оборудования. Применение ВЧ-нагрева возможно при непрерывном движении резиновой смеси. ВЧ-нагрев эффективно применяют при изготовлении изделий из латекса. Для контроля резиновых изделий используют ультразвуковые дефектоскопы, работающие на частотах 200 *кгц*, что позволяет не применять импульсных методов и упрощает оборудование. Ультразвуковые приборы используют для контроля качества покрышек и для измерения толщины (3—20 *мм* с точностью ±1 *мм*). Из испытаний резины могут быть автоматизированы испытания на истирание, определение твердости и диэлектрич. свойств. Измерение диэлектрич. проницаемости применяется при сортировке мячей для гольфа. При измерении толщины и плотности начинают находить применение радиоактивные приборы. Библ. 24 назв. Предыдущее сообщение см. РЖЭ, 1957, 36949. Е. И. Г.

30953. **Защита краев транспортерных лент.** Пфаб (Kantenschutz bei Förderbändern. Pfab Rudolf), Gummi und Asbest, 1956, 9, № 4, 178—187 (нем.)

Обзор патентов. М. Каплун

30954. **Придание газонепроницаемости бескамерным шинам обкладкой резиной из натурального каучука с молотой слюдой.** Тирьон, Шассе (Impermeabilisation of tubeless tyres by natural rubber compounds filled with mica powders. Thirion P., Chasset R.), Rev. gén. caoutchouc, 1957, 34, № 7, 719—723 (англ.)

Определение газопроницаемости (Г) резин из НК со слюдой, молотой сухим (I) или влажным (II) способом, показало, что II более эффективна, чем I, вследствие наличия в ней более тонких частиц. При наполнении 20 об.% Г резины с I составляет ~47%, а резины с II ~22% Г ненаполненной резины и 80% Г резины с мелом. Так как Г резины с I или II уменьшается в зависимости от наполнения по гиперболич. закону, то введение слюды особенно эффективно при малых наполнениях. При 20 об.% Г резины из НК с II при комнатной т-ре выше, чем резины из бутилкаучука, а при 100° они приблизительно одинаковы. Резина с молотой слюдой непригодна для изготовления камер, так как ее сопротивление раздиру весьма невелико, (3 *кГ/см* по сравнению с 7 *кГ/см* для резины с мелом), но это не является препятствием для изготовления привулканизованных к каркасу внутренних обкладок бескамерных шин. Резины с I и II имеют соответственно следующие характеристики: сопротивление разрыву (*кГ/см*^{2}) 135, 140, относительное удлинение (%) 580, 480, модуль (100%) (*кГ/см*^{2}) 13, 25, твердость 47, 57, сопротивление многократному изгибу (циклы) 60 000, 28 000. На испытательной дороге были испытаны шины с обкладками из резин с I и II и обычные бескамерные шины. При скорости 60—110 *км/час* все шины вели себя практически одинаково и прошли ~4000 *км*. Ю. Дубинкер

30955. **Повышение прочности связи корда с резиной в резино-тканевых изделиях.** Горелик Б. М.,

Соколовская Ф. М., Тр. н.-и. ин-та резин. пром-сти, 1957, сб. 4, 11—15

Для крепления к резине из наирита хлопчатобумажного вискозного кордшнуров применяют клей из наирита, содержащий резорцин и латексно-резорцинформальдегидный состав на основе латекса Л-4. При использовании клея в обкладочную резину вводят 1—2 вес.% уротропина, благодаря чему при вулканизации на границе раздела «резина-кордшнур» происходит фенолальдегидная конденсация. Показано преимущество клея с резорцином и латексного состава перед клеем, не содержащим резорцина. И. Шмурак

30956. **Новые пропиточные составы для повышения прочности связи с резиной кордшнура и ткани из синтетических волокон. Гагина К. Ф., Горелик** Б. М., Тр. н.-и. ин-та резин. пром-сти, 1957, сб. 4, 16—20

Для крепления к резине тканей из синтетич. волокон (капрона, анида) применяли: 1) р-ры резиновой смеси в бензине и этилацетате с резорцином и без него, 2) латексно-резорцинформальдегидные составы на основе латексов Л-4 и СКС-30, 3) р-р лейконата в дихлорэтане, 4) 3%-ный водн. р-р эпоксиаминной смолы «89» (продукт конденсации эпихлоргидрина и метафенилендиамина). Наилучшую адгезию к резине упомянутых тканей и стеклоткани обеспечивает смола «89». И. Шмурак

30957. **Крепление резины к металлу. Госсо** (Le collage caoutchouc-métal. Gossot Jacques), Rev. Gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 1, 28—31 (франц.), 74 (англ.), 77 (нем.), 79 (исп.), 82 (итал.)

Описаны простые способы крепления резины к металлу, доступные небольшому предприятию с помощью: эбонита — для НК и СК и черных металлов; термопрена — для НК и любых металлов; хлорированного каучука — для нитрильных каучуков, неопрена, черных металлов и легких сплавов; тай-плай (гидрохлорид каучука) Q, S и BN — для НК (Q), неопрена (S), нитрильных каучуков (BN) и черных металлов и легких сплавов; бромбутила (хайкар 2202, применяется в комбинации с резорцинформальдегидной смолой) — для бутилкаучука и всех металлов; полиизоцианатов (десмодур R, вулкабонд и пр.) — для НК, СК и всех металлов; новейших адгезивов: тиксона, плайобонда 20 и локсита. Последние применяются для любых каучуков и металлов, дают прочность связи от 65 до 80 *кГ/см²*. Тиксон и локсит применяют в виде двух р-ров, из которых один служит для обеспечения контакта с металлом, а другой — для связи с резиной. Е. Вострокнутов

30958. **Изготовление маслостойкой электроизоляционной трубки. Патцак** (Entwicklung eines quellbeständigen, elektrisch isolierenden Schlauches. Patzak Ilse), Plaste und Kautschuk, 1956, **3**, № 3, 65 (нем.)

Разработан рецепт бессажевой смеси на основе комбинации равных частей пербунана и буна S3 (ускорители — вулкацит DM и 1000), имеющей пластичность по Дефо 1130, сопротивление разрыву 70 *кГ/см²*, относительное удлинение 300%, твердость 58, сопротивление раздиру 5—6 *кГ/см*. Оптимум вулканизации: 20 мин. при 151°. Резина имеет уд. электросопротивление ~ 1 *мгома*. Степень набухания через 24 часа при нормальных условиях в вазелиновом масле 5,8%, в трансформаторном 5,9%, при 50° — 13,5%. Е. Вострокнутов

30959. **Маслостойкие резиновые прокладки. Сакура**, Фудзи дзихо, Fuji Electr. J., 1957, **30**, № 1, 32—37 (японск.; рез. англ.)

Основными требованиями к резиновым прокладкам, применяемым в трансформаторах и другом электрооборудовании, погружаемом в масло, является высокая масло- и теплостойкость, малое остаточное сжатие и набухание и отсутствие в-в, экстрагируемых маслом. В настоящее время этим требованиям отвечают резины из нитрильных каучуков (I) и полиизоцианатов. Исследовали зависимость между релаксацией напряжения и отставанием деформации в маслостойкой прокладке из I. Ю. Дубинкер

30960. **Регенерат. Обзор литературы. Часть I. Библиография, основные источники информации, хронология. Часть II. Химия, свойства, смешение, оценка. Уинкелман, Болл** (Reclaimed rubber. A guided tour through the literature. Part I. Bibliography, general sources of information, chronological highlights. Part II. Chemistry, properties, compounding, evaluation. Winkelmann H. A., Ball J. M.), Rubber J., 1957, **133**, № 1, 14—16, 18; № 2, 41—42, 44, 48; № 4, 110, 116—118; № 5, 143, 147—148; № 6, 174, 178 (англ.)

Обзор. Библ. 109 назв. Ю. Д.

30961. **Влияние состава сосновых смол на процесс регенерации шинных резин из СКБ + НК. Соколов С. А., Дроздовский В. Ф.,** Каучук и резина, 1957, № 9, 12—15

Сосновую смолу разделяли на водорастворимые к-ты и фенолы (ВК); нерастворимые в бензине в-ва (НБ); нейтр. масла (НМ) — нерастворимые в 5%-ном КОН; фенольные соединения (ФС); смоляные и прочие высшие к-ты (СК). ФС и СК разделяются при действии 10%-ного $BaCl_2$. При увеличении содержания ВК в смоле повышается сопротивление разрыву вулканизата и понижается пластичность регенерата (оптимальное кол-во ВК 2—3%). Фенол не оказывает влияния, гидрохинон и пирокатехин уменьшают пластичность регенерата. СК повышают пластичность, клейкость, производительность оборудования, улучшают внешний вид. НМ повышают мягкость и снижают сопротивление разрыву. НБ снижают пластичность и повышают сопротивление разрыву. Предложен оптимальный состав шихты мягчителей с сосновой смолой. В. Кулезнев

30962. **Полярографический метод определения свободной серы в каучуках и резинах. Белицкая Р. М., Зверева Р. М.,** Тр. н.-и. ин-та резин. пром-сти, 1957, сб. 4, 89—97

Свободную S определяли в метанольно-пиридиновом р-ре на фоне 0,1 *M* CH_3CO_2H — 0,1 *M* CH_3CO_2Na ($E^{1/2}$ —0,68 ± 0,03 *в*) (Poulton, Tarrant, J. Appl. Chem., 1951, 1, 29). В аналогичных условиях $E^{1/2}$ тиурама (I) равен —0,57 *в*. При совместном присутствии I и S получаются полярограммы с одной волной. Для определения свободной S в смесях, содержащих I, производят экстракцию ацетоном в присутствии стеариновой к-ты, вследствие чего I переходит в полярографич. неактивное состояние и не мешает определению S. Каптакс и альтакс не влияют на высоту волны S. Потенциал деполяризации S не меняется в присутствии альтакса и сдвигается в область более положительных напряжений в присутствии каптакса. Продолжительность определения свободной S составляет 40—50 мин. И. Туторский

30963. **Количественный анализ вспомогательных материалов, применяемых в резиновых смесях. Сообщение 4. Лоренц, Эхте** (Über die quantitative Bestimmung von Kautschuk-Hilfsstoffen. 4. Mitt. Lorenz Otto, Echte Elisabeth), Kautschuk und Gummi, 1956, **9**, № 12, WT300—WT304 (нем.)

Описано колич. определение S, меркаптобензотиазола (I), Zn-соли I (II) и дибензотиазолилдисульфида (III) как в виде индивидуальных соединений, так и в сложных смесях. I и II определяют кондуктометрич. и иодометрич. титрованием, III восстановлением

c $SnCl_2$. Описано определение смеси I, II, и III, а также элементарной S в присутствии I, II, III и Zn-солей жирных к-т. Сообщение 3 см. РЖХим, 1956, 33914. З. Нудельман

30964. **Быстрое определение цинка, кальция и магния в вулканизатах.** **Робертсон** (Rapid determination of zinc, calcium and magnesium in rubber vulcanisates. Robertson C. M.), Trans. and Proc. Instn Rubber Ind., 1957, **33**, № 3, 97—100 (англ.)

Метод основан на титровании ионов Zn, Ca и Mg этилендиаминотетрауксусной к-той (I) в трех различных, соответственно указанным металлам, условиях. Первый аликвот титруют при pH 10, [индикатор эриохром черный Т (II)]. Ко второму аликвоту добавляют KCN для связывания Zn в комплекс перед титрованием I. Титруется в этом случае только Ca и Mg. К третьему аликвоту также добавляют KCN и титруют I при pH 12 (индикатор мурексид). Этот индикатор не реагирует на Mg. Из данных этих титрований может быть вычислена конц-ия каждого металла. Титр р-ра I устанавливают по 0,04 н. р-ру $CaCO_3$ в очень разб. HCl. 1. Определение суммы Zn + Ca + Mg. 25 *мл* испытуемого р-ра переносят в 250-*мл* колбу, добавляют 5 *мл* буферного р-ра (вместе — р-р А) (67,5 *г* NH_4Cl, 570 *мл* р-ра NH_4OH, уд. в. 0,88, 0,616 *г* $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и 0,93 *г* I в 1000 *мл* р-ра), 5—6 капель индикатора (И) (0,5 *г* II и 4,5 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 100 *мл* спирта) и титруют 0,04 н. р-ром I до ясной синей окраски. Для лучшего выявления точки перехода можно добавлять метилоранж, изменение окраски в этом случае от винно-красно-серой до коричнево-зеленой. 2. Определение суммы Ca + Mg. К р-ру А добавляют 5 *мл* 10%-ного р-ра KCN, И и титруют, как указано выше. 3. Определение Ca. 25 *мл* испытуемого р-ра переносят в 250-*мл* колбу, добавляют 5 *мл* 10%-ного р-ра KCN, 5 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, воду, р-р мурексида и титруют I до красно-фиолетового цвета. З. Нудельман

30965 К. **Каучук. Основы химии и технологии.** **Ле Бра** (Rubber; fundamentals of its science and technology. Bras Jean le. Transl. from the French. New York, Chem. Publ. Co., s. a., 464 pp., ill., 12 doll.) (англ.)

30966 К. **Производство регенерата. [Учебн. пособие для подготовки и повышения квалифик. рабочих предприятий шинной и резин. пром-сти].** **Рогов** Н. А., М., Госхимиздат, 1957, 247 стр., илл., 5 р. 20 к.

30967 П. **Стабилизованный полихлоропреновый латекс.** **Скотт** (Stabilized polychloroprene latex. Scott George W.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2751365, 19.06.56

Для удаления лабильного Cl из полихлоропренового латекса (Л) с pH ⩾11,5 его нагревают от 1,5 мин. при 170° до 12 час. при 90° в отсутствие O_2. При этом освобождается HCl в кол-ве 10—11 ммолей на 100 *г* полимера, нейтрализуемый достаточным кол-вом сильного основания, (неорганич. или с четвертичным N) заранее введенным в Л. Оптимальная конц-ия Л — 30—40%. Стабилизованный Л можно хранить до 3 лет, не опасаясь коагуляции. И. Шмурак

30968 П. **Латексная губка, полученная из полибутадиенового и натурального каучука.** **Роджерс, Д'Ианни, Пирсон** (Foamed rubber latex sponge containing polybutadiene and natural rubber. Rogers Thomas H., Jr, D'Ianni James D., Pierson Robert M.) [The Goodyear Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2753311, 3.07.56

Латексную губку получают вспениванием смеси натурального (90—10%) и синтетич. (10—90%) полибутадиенового латекса. Губка не обладает неприятным запахом, ее сопротивление сжатию после старения 550 час. при 100° возрастает на ⩽10%. Н. Павлов

30969 П. **Бесшовные маканые изделия с венчиком из натуральных или синтетических дисперсий каучука и способ их получения.** **Энслин, Шульц** (Nahtlos getauchte Gegenstände mit Wulstrand aus natürlichen oder künstlichen Kautschukdispersionen und Verfahren zu ihrer Herstellung. Enslin Oskar, Schulz Ingeberg) [Metallgeselschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 956541, 17.01.57

Способ получения изделий методом ионного отложения из натурального или синтетич. латексов и вультексов, напр. ревультекса. Внутренняя часть закатанного венчика состоит из очень тонкой пленки, полученной маканием без применения фиксатора. Толщина остальной пленки в венчике постепенно увеличивается. Форму погружают в фиксатор до определенного уровня, более глубоко макают в латексную смесь, быстро поднимают ниже первоначального уровня и оставляют в смеси до достижения требуемой толщины пленки. Перед выниманием форму поднимают до уровня, лежащего ниже глубины макания в фиксатор. И. Шмурак

30970 П. **Эластичный материал для обивки и способ его изготовления.** **Бухкремер, Зонненшейн** (Elastic mat for upholstery and process of making same. Buchkremer Josef, Sonnenschein Heinrich) [American Enka Corp.]. Пат. США 2753286, 3.07.56

Выпрядаемое непрерывное вискозное волокно (тонины 1000 денье) собирается в пучок (400 волокон), подсушивается до содержания влаги ~ 50%, проходит крутильное приспособление, где получает завивку, сушится до ~ 12% для стабилизации завивки и раскручивается в другом крутильном приспособлении. Далее пучок завитых волокон расширяют до 60 *см* и наматывают на ролик. Полученные полосы с 7 роликов накладывают друг на друга и обрызгивают 60%-ным натуральным латексом (можно применять подвулканизованный натуральный латекс, синтетич. латекс, винилацетат, винилхлорид и др.), содержащим необходимые вулканизующие агенты, сжимают до толщины 5 *см* так, чтобы волокна сохраняли завивку. Склеивающий агент наносится в кол-ве, равном полуторному или удвоенному весу полосы, так, чтобы каждое волокно было полностью покрыто составом. Многослойную ленту подсушивают при 75° и вулканизуют при 100°. Весь процесс непрерывный. Изделие обладает хорошей эластичностью и упругостью в направлении, перпендикулярном слою. Эти свойства сохраняются в условиях жаркого и влажного климата. П. Павлов

30971 П. **Самоусиливающийся каучук и способ его изготовления.** **Те-Гротенхёйс** (Self-reinforcing rubber and method of making same. TeGrotenhuis Theodore A.) [The General Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2745818, 15.05.56

Эмульсию смеси 60—95% диолефина с сопряженными двойными связями с числом атомов C < 8 (напр., бутадиен, изопрен, хлоропрен, цианопрен, диметилбутадиен, смеси этих в-в) и ⩾5% моноолефина с сопряженными связями (напр., стирол, акрилонитрил, метилметакрилат, метилвинилкетон, метилизопропенилкетон, винилпиридин, смеси этих в-в) полимеризуют в присутствии катализатора до сополимеризации большей части мономеров. Затем добавляют такое кол-во моноолефина, что диолефин составит 2—15% от всех полимеризующихся компонентов, и заканчивают полимеризацию. Пример. В автоклаве смешивают (в вес. ч.): бутадиен 47, стирол 8, стеарат Na 5, третичный меркаптан 0,5, $K_2S_2O_8$ 0,3, вода 180. Полимеризуют при 50° 12,5 часа, при этом

82% мономеров переходит в твердый продукт. Затем добавляют (в вес. ч.) стирол 44,4, смесь третичных меркаптанов, содержащих в среднем 16 атомов C 0,5 и полимеризуют до конверсии 90%. Общая продолжительность полимеризации 19,25 часа. Выделенный из латекса полимер содержит ~ 50% связанного стирола и по своим свойствам существенно отличается от сополимера, полученного обычным путем. И. Фарберова

30972 П. Метод изготовления сополимеров изобутилена с высокой степенью ненасыщенности. Эрнст, Томас (Process for preparing highly unsaturated copolymers of isobutylene. Ernst John L., Thomas Robert M.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2739141, 20.03.56

Синтетический каучук с мол. весом 20 000—100 000, йодным числом 55—175 и вязкостью по Муни > 50 получают сополимеризацией 100 ч. изобутилена с 25—150 ч. изопрена при т-ре от 0° до —164° в присутствии катализаторов. Исходные продукты должны быть высокой степени очистки (чистота изобутилена ⩾ 98%, изопрена ⩾99%). В качестве катализатора применяют $AlCl_3$, могут быть использованы $AlBr_3$, $TiCl_4$, хлористый U, хлорбромиды Al и Ti, а также $ZnCl_4$ в виде р-ров в CH_3Cl или C_2H_5Cl. Конц-ия катализатора составляет 0,05—15%. Исходные соединения полимеризуют либо непосредственно, либо в разб. р-рителями виде. Пример. Смесь 100 ч. изобутилена (чистота ⩾ 96%) и 25—100 ч. изопрена (чистота ⩾99%) разбавляют CH_3Cl (2 ч. на 1 ч. изобутилена) и охлаждают до —60°. В смесь исходных мономеров вводят катализатор в виде р-ра $AlCl_3$ в CH_3Cl (0,24 *г* $AlCl_3$ на 100 *мл* CH_3Cl), охлажденного до —42°. Полимеризацию проводят обычным путем. Приготовляют смесь (в вес. ч.): полимер 100, ZnO 5, стеариновая к-та 3, газовая сажа 50, меркаптобензотиазол 1,5, дифенилгуанидин 0,5, S 2, вулканизуют при 153°. А. Петрашко

30973 П. Способ изготовления из полиэфиров, гликолей и диизоцианатов веществ стойких при хранении, перерабатывающихся при дальнейшем введении диизоцианатов в высокоэластические формовые изделия. Нишк, Мюллер (Verfahren zur Herstellung lagerfähiger mit Diisocyanaten zu kautschukelastischen Farmkörpern verarbeitbarer Kunststoffe aus Polyestern, Glykolen und Diisocyanaten. Nischk Günther, Müller Erwin) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 959679, 7.03.57

Смешивают линейные или преимущественно линейные, содержащие свободные гидроксильные группы, полиэфиры, гликоли (напр., алифатич. гликоли, как 1,4-бутиленгликоль, гександиол, диэтиленгликоль, тиодигликоль, за исключением гликолей, содержащих ⩾2 конденсированных ароматич. систем) или диоксиэтилированные диамиды карбоновой к-ты (напр., N,N′-диоксиэтилмочевина) с диизоцианатами, содержащими в молекуле изоцианатные группы, реагирующие кинетически равномерно, в кол-ве, недостаточном, чтобы взаимодействовать со всеми свободными гидроксильными группами. Пример. 1000 ч. полиэфира адипиновой к-ты с этиленгликолем с гидроксильн. числом 63 и кислотным числом 1,5 обезвоживают 30 мин. при 14 *мм* рт. ст. и 100°; затем вводят при перемешивании 20 ч. 1,4-бутиленгликоля. При усиленном перемешивании при 110° прибавляют 130 ч. 1,5-нафтилендиизоцианата, при этом т-ра повышается до 125°. Понизив т-ру до 120°, массу выливают и затем нагревают еще 15 час. при 100°. Из полученного таким образом полиэфира на вальцах получают гладкую пластину. Вслед за этим или через некоторое время для получения структурированного высокоэластичного материала в полиэфир на каждые 100 ч. вводят на вальцах 5 ч. дифенилметандиизоцианата (I), затем все прессуют 30 мин. при 150°. Из не прессованного полиэфира, содержащего I на шприцмашине при 50—70° изготовляют рукава, шинные протекторы и др. М. Лурье

30974 П. Способ изготовления из полиэфиров гликолей и диизоцианатов, веществ стойких при хранении, перерабатывающихся при дальнейшем введении диизоцианатов в высокоэластические формовые изделия. Нишк, Мюллер (Verfahren zur Herstellung lagerfähiger, mit Diisocyanaten zu kautschukelastischen Formkörpern verarbeitbarer Kunststoffe aus Polyestern, Glykolen und Diisocyanaten. Nieschk Günther, Müller Erwin) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 955904, 10.01.57

Смеси линейных или преимущественно линейных полиэфиров и гликолей, содержащих ⩾2 конденсированных ароматич. систем, взаимодействуют с диизоцианатами, содержащими в молекуле кинетически неравномерно реагирующие изоцианатные группы. Кол-во диизоцианата недостаточно для взаимодействия со свободными OH-группами, содержащихся в смеси соединений. Кроме того, применяют небольшие кол-ва гликолей, содержащих в молекуле ⩽ 1 кольца. Гликоль, содержащий ⩾ 2 конденсированных ароматич. кольцевых систем, прибавляют лишь по окончании р-ции между полиэфиром и двумя кинетически неравномерно реагирующими изоцианатными группами. Пример. 500 ч. полиэфира адипиновой к-ты и этиленгликоля с гидроксильным числом 56, и с кислотным числом 1, смешивают с 72 ч. 1,5-нафтилен-β-диоксиэтиловым эфиром и нагревают под давлением в 20 *мм* рт. ст. до 150°. Через 15 мин. т-ру понижают до 115°, причем большая часть непрореагировавшего гликоля вновь выкристаллизовывается. Затем прибавляют 87 ч. 1,2,4-толуилендиизоцианата. Т-ра повышается приблизительно до 140°, и гликоль переходит в р-р. После охлаждения до 125° массу выливают и нагревают еще 20 час. при 100°. Полученный линейный полиэфир, растворимый в ацетате гликольмонометилового эфира, развальцовывают в гладкую пластину. Продукт может долго храниться без изменения. М. Лурье

30975 П. Крепление резины из силиконового каучука к твердым материалам. Кил (Bonding silicone rubber to solid materials. Keil Joseph W.) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2751314, 19.06.56

Для крепления резины из силиконового каучука (I) к стали, Cu, Al и других металлам, стеклу и керамич. материалам, асбесту, сложным эфирам целлюлозы, виниловым полимерам и сополимерам, полистиролу, полиамидам, полиэфирам, фтороуглеродам, резине из НК и СК, эластомерам, содержащим S, акриловым полимерам, тканям из естественного и синтетич. волокна и дереву на поверхность наносят слой (A), состоящий из 50—100 вес.% соединения Ti общей ф-лы $Ti(OR)_4$ и продуктов его частичного гидролиза, растворимых в углеводородах, где R — алифатич. радикалы с числом атомов C⩽13 и гидроксилированных алифатич. радикалов с числом атомов C⩽ 13 и числом групп OH ⩽4 и из 0—50 вес.% частично гидролизованных алкилполисиликатов (II) (напр., метил-, этил- или бутилполисиликат или их смеси). В качестве соединений Ti обычно применяют тетраметил-, тетраэтил-, тетрадецил-, октиленгликоль-, тетра-2-этилгексил-, тетрадодецил- или тетраизопропилтитанаты или их комбинации. Слой A наносят в виде 5—10%-ного р-ра в толуоле или ксилоле кистью, пульверизатором или макании так, чтобы после испарения р-рителя оставалась сплошная пленка. На слой A наносят слой (Б), состоящий из 1—10 вес.% (II) и 90—99 вес.% растворимого в толуоле органополисилоксана, содержащего 50—100 мол.%

диметилсилоксана и 0—50 мол.% органополисилоксана общей ф-лы $R_nSiO_{(4-n)/2}$, где R — одновалентный углеводородный радикал, а $n \sim 2$. В отдельных случаях на слой Б наносят слой I или клея на его основе. Для горячей или холодной вулканизации слоя Б в него вводят любые агенты, применяемые для вулканизации I; этот слой может быть также усилен различными наполнителями. Описанный метод применяют для произ-ва клейких лент, крепления металлич. панелей к фюзеляжу самолетов, приклейки деталей из I к кузову автомобилей, изготовления различных слоистых деталей и т. д. Ю. Дубинкер

30976 П. Клеи из НК или СК в смеси с высокоплавкими растворимыми фенольными смолами. Хульцш (Klebmassen auf der Grundlage von Natur oder Kunstkautschuk im Gemisch mit hochschmelzenden, löslichen Phenolharzen. Hultzsch Kurt) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 965596, 13.06.57

Для повышения теплостойкости изделий, склеенных резиновыми клеями, последние готовят из смеси НК или СК с растворимыми формальдегидными конденсатами фенолов с циклич. замещающими группами в пара-положении. На ~ 1,5 моля формальдегида берут 1 моль фенола. Конденсацию ведут при т-ре > 120° до тех пор, пока т-ра плавления конденсата не будет > 90—100°, предпочтительно > 120°. Для повышения растворимости *n*-фенилфенольных смол в алифатич. углеводородах, в фенол с циклич. замещающей группой вводят добавку алкилфенола, предпочтительно *n-трет*-бутил-, *n-трет*-амил- или *n*-диизобутилфенола, а также нефенольные смолоподобные модифицированные продукты. Пример. 100 ч. хлоропренового каучука 10 мин. смешивают на вальцах с 4 ч. MgO и 5 ч. ZnO. Затем 54 ч. полученной массы растворяют в смеси из 45 ч. толуола, 75 ч. уксусного эфира и 60 ч. метиленхлорида. Р-р каучука смешивают с 40%, считая на каучук, фенольной смолы. М. Лурье

30977 П. Способ изготовления наполненных резиновых смесей. Вагнер, Вестлиннинг (Verfahren zur Herstellung von gefüllten Kautschukmischungen. Wagner Ernst, Westlinning Hermann) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler]. Пат. ФРГ 962292, 18.04.57

Для изготовления менее жестких наполненных смесей из НК, СК или каучукоподобных в-в применяют смесь SiO_2 с Al_2O_3 и (или) с TiO_2, полученную одновременным разложением соответствующих летучих соединений в газовой фазе. Пример. Вулканизаты содержали: на 100 ч. каучука 40 ч. наполнителя: SiO_2 или смеси 90 ч. SiO_2 и 10 ч. Al_2O_3. В первом случае твердость по Дефо составляла 1800, во втором 675. Остальные физ.-мех. свойства были примерно одинаковыми. М. Лурье

30978 П. Эластикатор для синтетического каучука. Мюллер (Elastikator für synthetischen Kautschuk. Müller Hans) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 960675, 28.03.57

В качестве эластификаторов, т. е. в-в, улучшающих мягкость сырого СК и эластичность вулканизованного, применяют сложные эфиры одно- и двухатомных спиртов и одноосновных к-т, причем компоненты эфиров образуют алифатич. неразветвленную цепь с ≥ 7 атомами С. Если такую цепь образует спирт. компонента эфира, то число атомов С должно быть ≤ 10. На 100 ч. СК берут 20—80 ч. эластикатора. Примерами в-в с кислотной компонентой с ≥ 7 атомами С являются бензилолеат, циклогексилстеарат, бутилстеарат и гликолевых эфиры синтетич. смеси гептиловой, каприловой и нониловой к-т. Примером в-в со спирт. компонентой с ≥ 7 атомами С является цетилбензоат. М. Лурье

30979 П. Получение губчатых изделий. Бивер (Manufacture of cellular articles. Beaver David J.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2746939, 22.05.56

Каучук (К) (НК или СК) нагревают с S и ≥ 5% от веса К в-ва, выделяющего газ и состоящего из сплавленной (при т-ре ниже т-ры разложения) смеси 23—80 вес. ч. малеинового ангидрида (I) и 77—20 вес. ч. ускорителя вулканизации, содержащего атом С, соединенный с 2 атомами S и 1 атомом N тиазола, тиурамсульфида или дитиокарбамата, напр. 2-меркаптобензотиазола (II), 2-меркаптотиазолина, 1,3-*бис*-(2-бензотиазолилмеркаптометил)-мочевины, 2,2'-дитио-*бис*-бензотиазола, N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамида, соли пиперидина и циклопентаметилендитиокарбаминовой к-ты, Zn-диметил- и Zn-диэтилдитиокарбамата, тетраметилтиурамдисульфида, тетраметил- и тетраэтилтиураммоносульфида, тетраэтилтиурамидисульфида, 2-меркапто-4-метил- и 2-меркапто-4-этилтиазола или 2-меркапто-4,5-диметилтиазола. Пример (в вес. ч.). На паровой бане 15 мин. сплавляют смесь 115,5 (77%) I, 34,5 II (23%) и получают 141,6 сплава (выход 94%); 5 сплава прибавляют к смеси: НК 100, ZnO 5, S 3, стеариновая к-та 1,5 и III 0,5, вулканизуют 30 мин. при 142° и получают продукт, равномерно пронизанный тончайшими порами. Н. Эвергетова

30980 П. Способ изготовления нормальной цинковой соли меркаптобензотиазола. Харман (Process of producing normal zinc mercaptobenzothiazole. Harman Marion W.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2754303, 10.07.56

Для получения Zn-соли меркаптобензотиазола (I), не содержащей свободного I, продукт, полученный осаждением из водн. р-ра I растворимой Zn-соли I, нагревают при ~200° ≥ 2 час. в отсутствие р-рителя химически реагирующего с Zn-солью I. Такой же обработке подвергают смесь основной Zn-соли I с I. М. Лурье

30981 П. Вулканизационные формы. Мейсон, Босомуэрт (Mold. Mason Fred H., Bosomworth George P.) [The Firestone Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2754546, 17.07.56

Формы, предназначенные для вулканизации резины в ВЧ-поле, изготовляют из материалов, коэф. диэлектрич. потерь которых близок или равен коэф. диэлектрич. потерь вулканизуемой резины. Вследствие этого разогревание резины и формы происходит с одинаковой скоростью. Формы изготовляют из дерева, пропитанного различными в-вами, образующими водо- и теплостойкие синтетич. смолы после термич. или другой обработки. Такие смолы могут быть образованы, напр. при р-ции между мочевиной и формальдегидом, фенолом и формальдегидом, алкидными смолами или ненасыщ. полиэфирами. Для этой же цели можно применять силиконовые смолы, хлорстиролы или их р-ры, винилкарбазоновые смолы и др. Для облегчения и ускорения пропитки применяют пористые сорта древесины. В качестве вкладышей для формования поверхности внутренней полости формы можно использовать сложные готовые изделия, напр. автопокрышки; в стенки форм помещают электроды, конфигурация и расположение которых обеспечивают необходимое распределение плотности ВЧ-поля в вулканизуемом изделии. Формы такой конструкции можно применять как для вулканизации изделий из обычных резиновых смесей, так и из латекса или водн. дисперсий СК. В последнем случае дисперсии желатинируют и вулканизуют в одной форме, что исключает деформацию или повреждение изделия. Ю. Дубинкер

30982 П. Способ стабилизации синтетического каучука эмульсионной полимеризации. Тейпель, Бухгольц (Verfahren zum Stabilisieren von durch Emulsionspolymerisation gewonnenem Kunstkautschuk. Teupel Ernst, Buchholz Karl) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 952938, 27.12.56

Для стабилизации СК в латекс после полимеризации, но до коагуляции вводят *трет*-бутилфенол, в частности *сим*-три-(*трет*-бутил)-фенол (I). Пример. В 100 ч. водн. дисперсии бутадиенстирольного полимера вводят при перемешивании в течение 30 мин. 5 ч. эмульсии, содержащей 1 ч. I и 4 ч. 0,5%-ного р-ра мыла. Тонкая пластинка этого каучука после 8 недель облучения солнечным светом не меняет цвета и не твердеет на поверхности. После термич. окисления при 130° и 3 *ати* твердость смеси по Дефо изменяется от 2400 (до окисления) до 150 через 15 мин. окисления и до 120 через 50 мин. М. Лурье

30983 П. Противостаритель для резины. Мейс (Alterungsschutzmittel für Kautschuk. Meis Helmut) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler]. Пат. ФРГ 964441, 23.05.57

В качестве противостарителя для резины из НК или СК применяют получающиеся в отсутствие полимеризующих в-в продукты конденсации винилбензола с ароматич. оксисоединением или побочный продукт произ-ва фенола окислением и расщеплением изопропилбензола. Пример: вулканизат (вес. ч.): НК 100, активная SiO_2 40, стеариновая к-та 2, ZnO 5, гликоль 4, вулкацит F 2,2, S 3 содержал в качестве противостарителя 1 ч. α-метилстиролфенола. До и после старения (8 суток при 90°) резина имела сопротивление разрыву соответственно 226 и 142 *кГ/см²*, с обычным противостарителем (продукт конденсации резорцина и стирола) 228 и 119 *кГ/см²*. М. Лурье

30984 П. Удаление воздуха из вулканизационных форм. Думке (Entlüftung an Vulkanisierformen, insbesondere für Fahrzeugluftreifen. Dumke Otto) [Continental Gummi-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 957785, 7.02.57

Клапан для отвода воздуха из полости вулканизационных форм, в особенности форм для вулканизации покрышек, состоит из вставленного в стенку формы гнезда *1* и подвижного сердечника *2*, представляющего собой конус с цилиндрич. хвостовиком, палец которого после вставления в отверстие гнезда расклепывается и, тем самым, ограничивает высоту подъема сердечника. Угол конусности конич. головки сердечника меньше угла конусности седла на 5—20°. На конич. поверхность сердечника и на поверхность седла наносят тонкие бороздки, благодаря которым воздух может выходить из полости формы даже после того, как кольцевое пространство между сердечником и гнездом будет заполнено вулканизуемым материалом. При удалении изделия из формы тонкая пленка вулканизата, образовавшаяся в зазоре, отделяется от поверхности гнезда и остается на изделии, откуда она может быть при необходимости удалена. Регулярное удаление затекшей в зазор пленки предотвращает засорение клапана. Р. Торнер

30985 П. Сухой метод крепления текстильного материала к резине. Бакуолтер, Олманд (Dry adhesion method for adhering textile material to rubber. Buckwalter Howard M., Almand Joseph M.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2746898, 22.05.56

Крепление шинного корда к резинам из НК и GR-S осуществляется за счет образования резорцинформальдегидной смолы при вулканизации на границе раздела кордкаркасная смесь, напр., при нанесении 2 вес.% параформальдегида на корд и введении 0,64—1% резорцина в смесь. При этом прочность связи по «Н»-методу выше, чем при пропитке латексно-резорцинформальдегидным составом (соответственно 9—10 *кГ* и 7,5 *кГ*). Параформальдегид с резорцином можно также вводить в смеси или наносить на корд. И. Шмурак

30986 П. Прокладка в рукавах. Гёрке (Zwischenerzeugnis zur Herstellung von Schläuchen. Goerke Armin) [Continental Gummi-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 952129, 8.11.56

Лентообразная резиновая прокладка в рукавах, напр. для бетона, состоит из продольных параллельных нитей, собранных в группы, промежутки между которыми заполнены только резиновой смесью. М. Лурье

30987 П. Аппарат для обнаружения пор в тонкостенных полых резиновых изделиях. Мённих (Vorrichtung zum Ermitteln poröser Stellen in dünnwandigen Gummihohlkörpern. Mönnich Herbert). Пат. ФРГ 940551, 22.03.56

Аппарат состоит из двух горизонтально расположенных друг над другом прозрачных пластин. Под одной помещен источник света, на другую пластину нанесено порошкообразное или жидкое вещество—указатель; над ней расположено испытуемое изделие, наполненное сжатым воздухом. При вращении испытуемого изделия малейшее отверстие в нем обнаруживается по выходящей струе воздуха, образующего в порошке или жидкости углубление или волну. Для лучшего наблюдения прибор может быть снабжен весовым устройством, а также зеркалом. М. Лурье

30988 П. Способ и приспособление для изготовления резиновых растяжимых эластических дорожек, плит и т. п. Рёрих (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von dehnbar elastischen Bahnen, Platten u. dgl. aus Gummi. Röhrich Georg) [Fa. Karl Richelshagen, Köln, und Georg Röhrich]. Пат. ФРГ 961129, 4.04.57

На подложку в виде фольги из пластмассы, металла, бумаги и т. п. попеременно наносят слои клея, напр. резинового и наполненного молотого вулканизата различной зернистости. После вулканизации под небольшим давлением получают однородный эластичный продукт с гладкой или шероховатой поверхностью. При изготовлении таким образом формовых или полых предметов подложка образует форму, которая после вулканизации удаляется. М. Лурье

30989 П. Клеевая композиция, содержащая полисилоксановый каучук, полисилоксановое масло и усиливающий пигмент. Килбурн, Морони, Кидуэл (Adhesive composition containing polysiloxane rubber, polysiloxane oil and reinforcing pigment. Kilbourne Frederick L., Moroney Thomas S., Kidwell Alfred S.) [The Connecticut Hard Rubber Co.]. Пат. США 2744079, 1.05.56

Клеевая композиция, приклеивающаяся при надавливании, состоит из 8—5 ч. теплостойкого полидиметилсилоксанового масла, 2—<5 ч. невулканизованного полидиметилсилоксанового каучука, растворимого в силиконовом масле; на каждые 10 ч. каучуко-масляной смеси вводят 1—3 ч. усиливающего пигмента (SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, ZnO, кизельгур, $CaCO_3$, газовая сажа), 0,2—0,25 ч. вулканизующего агента (перекись бензоила, *трет*-бутилпербензоат). Смесь наносят на ленту из бумаги или ткани и нагревают 10—60 мин. при 200°. Адгезионные свойства смеси сохраняются от —73 до +260° при повышенной влажности и при соприкосновении с углеродными маслами. Л. Золотаревская

См. также: Хлоркаучук 30899. Силиконовый каучук 30789. Глобулизация каучуков 31217. Структурирование в растворах 31254. Клей из буна 30816. Радиационная вулканизация 30752. Вулканизация, исследование с помощью ядерного магнитного резонанса 31231. Вулканизаты, релаксация напряжения 31237—31239. Тиурамсульфид, получение 29749. Резина, как конструкционный материал в области атомной энергетики 30751. Определение S 28516

ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Редактор *В. А. Деревицкая*

30990. **Современное состояние и перспективы развития производства синтетического волокна. Хатано.** Кэмикару эндзиниярингу, Chem. Engng, 1957, 2, № 5, 395—401 (японск.)

30991. **Пятьдесят лет химии волокон. Схюринга** (Vijftig jaar vezelchemie. Schuringa G. J.), Chem. weekbl, 1955, **51, № 10**, 180—185 (гол.)

30992. **Успехи промышленности синтетических волокон в Японии. Имото** (Progress of synthetic fiber industry in Japan. Imoto Minoru), J. Text. Mach. Soc. Japan, 1957, **3, № 1**, 1—8 (англ.)

Приводятся данные об экономике и истории развития японской пром-сти синтетич. волокон, свойствах, областях применения, методах произ-ва и сырьевых источниках. В настоящее время в Японии производится поливинилхлоридное волокно тевилон по сухому методу прядения из р-ра поливинилхлорида в смеси ацетон — бензол; конекалон K и N из сополимеров винилхлорида с акрилонитрилом в соотношениях 60:40 и 40:60 соответственно; курехалон из сополимера винил- и винилиденхлорида. Сообщается также о предполагающемся выпуске новых полиамидных волокон — азелон (найлон 9) — из ω-аминопеларгоновой к-ты и полиазин — из лутидиновой к-ты и гексаметилендиамина. Произ-во ω-аминопеларгоновой к-ты будет осуществляться, исходя из олеиновой к-ты получаемой из китовой ворвани по схеме: $C_8H_{17}CH{=}{=}CHC_7H_4COOH \rightarrow CHOC_7H_{14}COOH \rightarrow HON{=}CH(CH_2)_7COOH \rightarrow NH_2(CH_2)_8COOH$. Найлон 9 обладает повышенной по сравнению с найлоном 6 и 66 термостабильностью расплава, прочность волокна 45—50 ркм т. пл. 197°. Волокно полиазин имеет т. пл. 260°, прочность 45—54 ркм и хорошо окрашивается различными красителями. Описываются также волокно из тетрагидрофуран-2,5-дипропионовой к-ты и гексаметилендиамина, называемое найлон 6Т, имеющее прочность 19 ркм и т. пл. 188—190° и полимочевинное волокно из нонаметилендиамина и мочевины (нонаметилендиамин может быть получен также, исходя из олеиновой к-ты), полиэфирное волокно из 3-метокси-4-(2-оксиэтокси)-бензойной к-ты, получаемой из ванилина, который выделяют из щелоков целлюлозного произ-ва, и полиэфироамидное волокно из себациновой к-ты этаноламина и тетраметилендиамина.

Р. Муромова

30993. **Исследование акриловых синтетических волокон. XXVI. Обсуждение окислительно-восстановительной полимеризации. Катаяма** (Katayama Masamichi), Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, 14, № 141, 49—53 (японск.; рез. англ.)

Обсуждается механизм инициирования полимеризации акрилонитрила в присутствии $Na_2S_2O_8$, солей кислородных к-т S с восстановительными свойствами (Na_2SO_3 $NaHSO_3$, $Na_2S_2O_4$) и солей Fe^{3+} или Cu^{2+}. Часть XXV см. РЖХим, 1958, 9968. Р. Муромова

30994. **Успехи в области полимеров. Часть III. Расширение фронта исследования полиэфиров. Сомерс** (Polymer progress 1957 series. Part 3. Widening scope of polyester research. Somers J. A.), Man-Made Text, 1957, **34**, № 398, 68—69 (англ.)

Путем полимеризации αα-диметил-β-пропиолактона, проводящейся при т-ре $< 100°$ в присутствии третичных аминов, напр. гексаметилентетрамина, N,N,N′,N′-тетраметилгексаметилендиамина, диметиланилина, а также H_2SO_4, гидроокисей или алкоголятов щел. металлов в качестве катализаторов, может быть получен высокомолекулярный устойчивый к гидролизу полиэфир с т. пл. 236—237°, пригодной для получения волокон, вытягивающихся на холоду и окрашивающихся дисперсными азо- и антрахиноновыми красителями. Введение бензимидозольных колец в молекулу полиэтилентерефталата и других полиэфиров повышает их способность к окрашиванию. Для введения бензимидазольных колец поликонденсация оксикарбоновых к-т или дикарбоновых к-т (или их эфиров) с гликолями проводится в присутствии бифункциональных производных бензимидазола, напр., 5-карбоксибензимидазол-2-пеларгоновой к-ты, 5-карбоксиэтил-2-метилбензимидазола и т. п.; бензимидазольные кольца можно также ввести в молекулу полиэфира, нагревая расплав готового полиэфира, с *о*-фенилендиамином. Для уменьшения ворсистости на тканях из полиэтилентерефталата получение последнего из диметилтерефталата и гликоля проводят при 250° в присутствии инертного р-рителя, напр. α-метилнафталина, дифенилметана, дифенилоксида, дифенилбензофена. Из полиэфира с содержанием 7—12% р-рителя формуют волокно, из которого основная часть р-рителя удаляется при прохождении через зону с встречным потоком воздуха и через ванну с CCl_4. Удаление остатков р-рителя при т-ре 130° обусловливает создание матовой и более грубой поверхности волокон, что препятствует образованию ворса на ткани. Часть II см. РЖХим, 1958, 27213.

Р. Муромова

30995. **Использование кривых набухания целлюлозы для оценки ее пригодности при переработке в вискозу. Авизье, Хесс** (Über die Charakterisierung von Zellstoffen für den Viskoseprozeß durch statistische Quellstadien-Kurven (QS-Kurven). Avisiers J., Hess K.), Holzforschung, 1956, **10**, № 1, 12—18 (нем.; рез. англ.)

Для оценки пригодности целлюлозы для произ-ва вискозного волокна предлагается готовить в стандартных условиях ксантогенат целлюлозы и исследовать под микроскопом набухание ксантогенатных волокон в 25%-ном р-ре изопропилового спирта в воде. В зависимости от степени разрушения первоначальной морфологич. структуры целлюлозы за заданное время (2 часа) под микроскопом наблюдается различная форма набухшего волокна. Приведены 8 фотоснимков, характеризующие виды набухания волокон. Сопоставление полученных данных с фильтруемостью вискоз дает возможность судить о пригодности целлюлозы для произ-ва вискозного волокна.

А. Пакшвер

30996. **Физико-химические и коллоидные свойства золей некоторых пигментов, применяемых для крашения вискозы в массе. Уарова С. П., Александрова Е. М.**, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, № 25, 11—16

Разработан метод определения хим. устойчивости пигментов путем обработки красителя водн. р-рами в-в, входящих в состав вискозного р-ра, осадительных ванн и отделочных р-ров при т-ре и конц-иях, применяемых на произ-ве. Изучались пигменты: голубой фталоцианиновый и алый 2С, оптич. свойства золей и условия коагуляции. Степень дисперсности определялась по Фигуровскому. Указывается, что диспер-

гатор НФ создает структурированные, стабилизирующие слои на поверхности частиц пигмента. Отмечено также стабилизирующее действие вискозы на золи пигментов. Подтверждено понижение устойчивости золей как под действием низкой т-ры, так и при высушивании. Д. Кантер

30997. **Исследования в области получения новых волокон. II. Полиэфирные, полиакриловые и поливиниловые волокна. Холл** (The search for and production of new ribres — II. Polyester, acrilic and polyvinyl fibres. Hall A. J.), Fibres, 1957, 18, № 2, 43—47 (англ.)

Описываются достижения последних лет в области получения полиэфирного волокна терилен и различных полиакриловых и поливиниловых волокон (саран, виньон Н, виньон N, дарлан, зефран, орлон, ровиль и волокна из поливинилового спирта). Приводятся патентные данные о применении различных катализаторов в 2 стадиях получения полиэтилентерефталата — переэтерификации и поликонденсации. Указывается, что для получения полиэтилентерефталата высокой степени чистоты поликонденсацию дигликолевого эфира терефталевой к-ты проводят в среде инертного парафинового углеводорода, кипящего выше 300°, одновременно пропуская через реакционную смесь перегретые пары ароматич. или гидроароматич. соединения, не содержащего реакционноспособных групп. Для получения полиэтилентерефталата, способного окрашиваться кислотными и протравными красителями, в его макромолекулу вводят бензимидазольные кольца. Обсуждаются новые способы прядения волокна из полиакрилонитрила (I). Напр., 59—65%-ная HNO_3, которая может употребляться также в смеси с нитрометаном, дает стабильные прядильные р-ры I, если полимеризация акролонитрила проводилась в присутствии перекиси жирной карбоновой к-ты в качестве катализатора. Прядение таких р-ров осуществляется или в 10%-ную HNO_3, или в воду, причем в зависимости от т-ры прядения можно получать матовое или блестящее волокно. Полиакрилонитриловое волокно можно получать также прядением р-ра I в диметилнитроамине в 10%-ный или более конц. р-р какой-либо соли, напр. $CaCl_2$, $ZnCl_2$, CH_3COOK, или из р-ра, содержащего нитрометан и 8% воды, в осадительную ванну, состоящую в основном из безводн. нитрометана. Часть I см. РЖХим, 1957, 62278.

Р. Муромова

30998. **Вопросы переработки синтетических полимеров и современное оборудование. Фурусава.** Кобуси, 1957, 6, № 60, 111—119 (японск.)

Рассмотрено применение синтетич. полимеров для изготовления волокна и дана общая характеристика оборудования, применяемого для этой цели.

В. Иоффе

30999. **Полиэтиленовое волокно. Уайдигер, Юс, Бродуэлл** (Polyethylene fibers. Widiger A. T., Jouse G. H., Broadwell T. C.), S. P. E. Journal, 1957, 13, № 4, 32—34 (англ.)

Изучен процесс произ-ва моноволокна из полиэтиленов, полученных при высоком и низком давлениях, на обычном оборудовании для экструзии моноволокна саран. Технология получения моноволокна из полиэтилена высокого давления отличается от произ-ва волокна саран более высокой т-рой экструзии, доходящей до 205°, и повышенной вытяжкой (4—10-кратная). Как и в случае волокна саран, вытяжка производится при $\sim 20°$. Оптимальная т-ра экструзии линейного полиэтилена составляет 210°, вытяжки 110—115° (±10°). При более низкой т-ре волокно ломается, а при более высокой — прилипает к поверхности ролика. Приведены свойства волокна саран и волокон из разветвленного и линейного полиэтиленов (плотность, прочность, удлинение и т. п.). Отмечается заметное падение крепости волокна из линейного полиэтилена при действии светопогоды. Однако в результате стабилизации этого волокна добавлением 2—3% сажи и антиоксидантов падение прочности значительно уменьшается. А. Волохина

31000. **Синтетическое волокно из поливинилхлорида. Цунода.** Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1954, 5, № 11, 1—10 (японск.)

31001. **Применение факториальных опытов в случае производственных процессов, не поддающихся измерению. Блага, Крейчи** (Použití faktorových pokusů při neměřritelném vyrobním procesu. Blaha Karel, Krejči Miloš), Chem. průmysl, 1957, 7, № 8, 460-463 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Для процессов, состоящих из большого числа стадий, возможность наблюдения за качеств. показателями на отдельных стадиях исключается. Авторы предлагают применять в подобных случаях факториальные опыты. На примере процесса изготовления полиамидного волокна показано, что метод, предлагаемый авторами, требует для своего осуществления малой затраты времени и небольшого кол-ва измерений. Б. Вольфсон

31002. **Искусственное волокно из древесины. Хатихама.** Кобунси, 1957, 6, № 62, 220—223 (японск.)

31003. **Новые методы ксантогенирования щелочной целлюлозы. Рыбицкий** (Nowe metody siarczkowania alkalicelulozy. Rubicki Z.), Przem. chem., 1957, 13, № 1, 18—25 (польск.)

Сравнительное рассмотрение различных методов ксантогенирования щел. целлюлозы (в аппаратах типа «пьяной бочки» и непрерывного действия), условий ксантогенирования, влияние исходной целлюлозы на процесс ксантогенирования и последующую фильтруемость вискозного р-ра. Е. Гурвич

31004. **Триацетатное волокно. Перспективы развития. Шрикке** (Le triacétate. Réalités et perspectives. Schricke M.), Teintex, 1957, 22, № 11, 831, 833—834, 837, 839—840, 843 (франц.)

Триацетатное волокно (Триа) «с ацетильным числом 62% — формуют из р-ров триацетилцеллюлозы в смеси CH_2Cl_2 и спирта, в CH_3COOH, в тетрагидрофуране. Сформованное волокно в результате терморелаксации в парах воды при 125—140°, и в сухом состоянии при 195—220°, приобретает кристаллич. структуру, которую наблюдают с помощью рентгенограмм. При термообработке под натяжением наблюдается ориентация кристаллов. Приведены кривые нагрузка — удлинение до и после термообработки. Триа красится при 100° (под давлением) дисперсными красителями для ацетатного шелка, с повышенной прочностью окрасок к мокрым обработкам, по сравнению с ацетатным волокном. Триа обладает повышенной термостойкостью, несминаемостью, сохраняет складку в изделиях, устойчиво против моли и к действию микроорганизмов. Описано применение триа в смесях: с вискозным волокном (50 : 50), с полиамидным и с полиэфирными волокнами. К смеси триа с шерстью рекомендуется добавка найлона от 5 до 25%, значительно повышающая прочность на износ. Д. Кантер

31005. **Об упрочнении искусственного волокна. Уэно.** Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1954, 27, № 11, 767—772 (японск.)

31006. **Новое полиакриловое волокно креслан. Бендиго** (Development of Creslan acrylic fibre. Bendigo C. W.), Canad. Text. J., 1957, 74, № 21, 65—66 (англ.)

Новое полиакрилонитриловое волокно креслан по свойствам аналогично другим полиакрилонитриловым волокнам, но может быть окрашено в светлые и темные тона всеми классами красителей (дисперсные

основные, кислотные, прямые, хромовые и др.). Крашение продолжается 2,5—5,0 час. А. Пакшвер

31007. **Успехи в области новых синтетических волокон. Сообщение 10. Новые волокна на основе сополимеров полиакрилонитрила. Фрёлих** (Fortschrittsberichte über die neueren synthetischen Fasern. 10. Mitt. Neue Acrylnitril-Mischpolymerisatfasern. Fröhlich H. G.), Z. ges. Textilind., 1957, 59, № 2, 45—46 (нем.)

Описаны важнейшие хим., физ. и механич. свойства креслона и верела — новых волокон на основе сополимеров полиакрилонитрила, выпускаемых американскими фирмами в виде штапеля и шелка. Для крашения волокон применяют ацетатные, основные, кислотные, хромовые и другие красители. Указаны особенности отделки волокон. Кратко описаны отличительные особенности улучшенного волокна орлон 42 при крашении. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 75748. С. Зеликман

31008. **Некоторые статистические данные по оценке прочности волокон. Камминг** (Some statistical observations on the estimation of fibre strength. Cumming Ian G.), J. Text. Inst. Trans., 1957, 48, № 5, T143—T153 (англ.)

31009. **Изучение вытягивания вискозного волокна. I. Вытяжка и ориентация модельных волокон. II. Исследование ориентации вытянутой модельной нити. Синохара, Тандзава** (Shinohara Y., Tanzawa H.), Тоё рэйён кабусики кайся сюхо, Scient. Repts Toyo Rayon Co., 1957, 12, № 3, 93—101 (японск.; рез. англ.)

См. также РЖХим, 1957, 53051. А. Роговина

31010. **Структура и механические свойства вискозного шелка. Синохара, Тандзава** (Shinohara Y., Tanzawa H.), Тоё рэйён кабусики кайся сюхо, Scient. Repts. Toyo Rayon Co., 1957, 12, № 3, 102—108 (японск.; рез. англ.)

С целью выяснения зависимости механич. свойств волокна от двух основных характеристик его структуры — ориентации и степени кристалличности — на модельном образце вискозного шелка определяли два модуля Юнга (перпендикулярно и параллельно оси волокна), два типа крутильной жесткости, разрывную прочность и удлинение, построена кривая нагрузка — удлинение. Ориентация определялась по двулучепреломлению. В первом приближении можно принять, что оба модуля зависят только от ориентации волокна. С повышением ориентации модуль Юнга параллельно оси волокна заметно возрастает, перпендикулярно оси слегка уменьшается, оба типа крутильной жесткости остаются практически неизменными. Форма кривой нагрузка — удлинение также зависит только от ориентации волокна. Величины же разрывной прочности и удлинение — как от ориентации, так и от степени кристалличности. Наилучшим способом определения кристалличности оказался способ определения степени набухания исходного геля. Следовательно, разрывная прочность и удлинение могут быть выражены через ориентацию волокна и степень набухания исходного геля. А. Роговина

31011. **Механические свойства вискозного шелка при больших деформациях. Синохара** (Shinohara Y.), Тоё рэйён кабусики кайся сюхо, Scient. Repts. Toyo Rayon Co., 1957, 12, № 3, 88—92 (японск.; рез. англ.)

Изучалась релаксация напряжения и зависимость кривой нагрузка — удлинение вискозного шелка от скорости растяжения на воздухе (т-ра 20°, относительная влажность 65%) и в воде (т-ра 20°). Для объяснения полученных результатов исходили из представления о том, что между мол. цепями существуют связи двух типов: сильные связи, благодаря которым образуется сетчатая структура, и слабые связи, которые определяют внутреннее трение между макромолекулами и могут разрываться при растяжении. Теоретич. данные, рассчитанные из этой модели, хорошо согласуются с эксперим. величинами. А. Роговина

31012. **О структуре оболочки упрочненного вискозного волокна. Като.** Кагаку, 1955, 25, № 1, (японск.)

31013. **О свойствах и возникновении оболочки волокон из полиамида-6. Швертассек, Плисек** (Über Eigenschaften und Entstehung der Faserhaut bei Polyamid-6-Fasern. Schwertassek K., Plisek L.), Textil-Praxis, 1957, 12, № 9, 874—876, 6 (нем. рез. англ., франц., исп.)

Изучались свойства и причины образования оболочки (О) волокон из полиамида-6. Оказалось, что наличие О не влияет на накрашиваемость волокон, О может быть отделена от сердцевины растворением последней в H_2SO_4 строго определенной конц-ии, О обнаруживается только на вытянутых волокнах, но отделить ее от сердцевины растворением можно лишь после процесса фиксации: образование О не является следствием окислительного процесса, так как не зависит от того, проводилось ли прядение в атмосфере N_2, воздуха или O_2; до сих пор не удалось выделить и обнаружить О на моноволокнах малых номеров. Высказывается предположение, что О представляет собой более ориентированную и более кристаллич. часть волокна и что, чем выше номер элементарного волокна, тем резче отличие О от сердцевины. Р. Муромова

31014. **Механические свойства волокна, изготовленного из α- и β-казеина. Женен** (Les propriétés mécaniques des fibres de caséine préparées en partant d'α- et de β-caseines. Génin G.), Lait, 1956, 36, № 357, 399—405 (франц.)

31015. **Изучение структуры крученой пряжи. IV. Силы сжатия в крученом волокне. V. О раскручивании пряжи. Футино, Сунага, Накамити.** 1956, 12, № 1, 24—27; № 12, 887—894 (японск.; рез. англ.)

Часть III см. РЖХим, 1957, 56139

31016. **Количественное определение синтетических волокон в смешанных тканях и пряже. Ульрих** (Die quantitative Bestimmung der synthetischen Faseranteile in Mischgeweben und Mischgespinsten. Ullrich Johannes), Dtsch. Textiltechn., 1957, 7, № 10, 578—579 (нем.)

Детально описана подготовка тканей и пряжи, а также расчет результатов при проведении колич. определения отдельных компонентов в смешанной пряже. Подробно указаны условия проведения анализа для разделения смеси различных волокон. Для разделения смеси волокон из поливинилхлорида с хлопком, шерстью или с вискозным волокном (В) применяют CH_2Cl_2. Для смеси полиамида с хлопком, шерстью или с В используют конц. HCOOH. В случае смеси полиакрилонитрильных волокон с хлопком, шерстью или с В р-рителем служит диметилформамид. NaClO применяют для разделения смеси полиэфирных волокон с шерстью. Для смеси полиэфирные волокна — хлопок или В рекомендуется 70%-ная H_2SO_4. С. Зеликман

31017. **Способ определения крутки моноволокна из найлона. Асл-Флетчер** (A method for evaluating the twist in nylon monofilaments. Astle-Fletcher M. W.), J. Text. Inst. Trans., 1957, 48, № 4, T128—T132 (англ.)

При крутке моноволокна угол ориентации молекул относительно оси волокна (θ) изменяется по ф-ле $\operatorname{tg}\theta = \pi dt$, где d — диаметр моноволокна, а t — число кручений на дюйм. Было найдено, что плоско-поляризованный луч, направленный под углом $(-\theta_d)$ к оси

волокна, после прохождения через волокно оказывается поляризованным в плоскости под углом ($+\theta_d$) к оси. Луч, падающий на волокно под любым другим углом, поляризуется лишь частично. Исходя из этого, предложен метод определения угла (θ_d) с помощью поляризационного микроскопа. Образец волокна прочно закрепляется на предметном стекле. Свет пропускается через поляризатор, а затем конденсором направляется на волокно. Анализатор помещен в окуляре и связан со шкалой, показывающей угол его поворота. Поляризатор и анализатор вращаются несколько раз до тех пор, пока волокно не станет по возможности темным. В этом положении плоскость луча, падающего на волокно, наклонена к оси волокна под углом ($-\theta_d$), а плоскость проходящего луча под углом ($+\theta_d$). Затем, не трогая поляризатор, вращают анализатор до тех пор, пока поле зрения не станет по возможности темным. Разность между первым и вторым положением анализатора равна $2\theta_d$. Если для достижения второго положения анализатор вращается по часовой стрелке, волокно имеет крутку *S*, а если против часовой стрелки — крутку *Z*. Контрольные опыты показали, что при исследовании моноволокна 15 денье ошибка составляет $\pm 0{,}1$ круч./дюйм. Метод годен только для волокон круглого сечения. С. Савина

31018. **«Тетрон» (тефлон) — тетрафторэтиленовое волокно. Гофман** («Tetron» tetrafluoroethylene fibre. Hofmann W. O.), Text. J. Australia, 1957, **32**, № 2, 216, 218 (англ.)

Свойства и применение волокна тефлон. Благодаря исключительной химстойкости изделия из волокна тефлон могут применяться для фильтрования агрессивных жидкостей и газов, а также в качестве прокладок в вентилях при транспортировке этих в-в. Вследствие повышенной т-ры размягчения (290°) и термостабильности волокно тефлон представляет интерес для электроизоляционной пром-сти, а также в военно-воздушной технике (летательные аппараты и метательные снаряды). Низкий коэф. трения (0,03) и достаточная прочность способствуют применению этого продукта для изготовления подшипников, работающих без смазки. А. Волохина

31019. **Прядение волокна орлон. Уэлс** («Orlon» from fibre to yarn. Wells Robert A.), Text. Mercury and Argus, 1957, **137**, № 3572, 487—492 (англ.)

Успехи в области произ-ва «объемной» пряжи путем прядения волокна орлон по обычным системам хлопко- и шерстопрядения. А. Волохина

31020. **Волокно Бан-Лон; свойства, прядение, отделка, крашение.**— (Les fils Bam-Lon. Propriétés. Filature-Teinture-Finition.—), Teintex, 1957, **22**, № 9, 673—674, 677, 679 (франц.)

Волокно Бан-Лон отличается мякостью, легкостью, хорошей кроющей способностью и повышенным влагопоглощением. Производство Бан-Лона состоит из 5 этапов: Найлону 70 денье придается извитость в спец. аппарате, состоящем из нагревательной трубки и питающего механизма. Нить (Н), сходящая со шпули, проходит через вальцы, создающие давл. 500—1000 *кг*, вследствие чего образуются извитки. Вальцы подают Н в нагревательную трубку, где извитки фиксируются под действием тепла и давления. Затем Н поступает в контрольную щель, где улавливаются все оборвавшиеся волоконца, после чего на Н наносятся замасливатель, содержащий в своем составе эмульгатор. В дальнейшем замасливатель смывается, волоконца перестают быть склеенными и Н приобретает пушистость, характерную для этого волокна. В зависимости от назначения (чулки, носки, трикотаж) Н тростятся в 2,3, 7, а затем подвергаются небольшой крутке. Готовое волокно перематывается на конич. шпули, которые должны быть средне жесткими. Подробно описаны процессы крашения и отделки изделий из Бан-Лона. С. Савина

31021. **Результаты испытания материалов из найлона (амилана). Мацубара** (Matsubara K.), Тоё рэён кабусики кайся сюхе, Scient. Repts Toyo Rayon Co., 1955, 10, № 3, 116—120 (японск.)

31022 К. **Изучение волокна под микроскопом: техника исследования и применение. Стовс** (Fibre microscopy: its technique and application. Stoves John Lamb. London, Nat. Trade Press, 1957, vii, 286 pp., ill., 50 sh.) (англ.)

31023 П. **Способ приготовления новых прядильных смесей. Шашуа** (Nouvelles compositions de filage et leur procédé de préparation. Shashoua Victor E.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Франц. пат. 1110917, 20.02.56

Патентуется способ приготовления микрогелей из полимеров с разветвленной структурой, образующих при растворении микрозоли, применяемые в качестве добавок к полимерам с целью придания им особых свойств. Напр., смесь 10 600 *г* акрилонитрила (I) и 308 *г* метилендиакриламида (в других примерах указаны смеси I с винилпиридином, этилендиметакрилатом, дивинилбензолом, фосфатом диалкилбензола, диметиламиноэтиленом; винилацетата с этилендиметакрилатом) вносят в водн. р-р эмульгатора, приготовленного растворением 400 *г* сульфированного лаурилового спирта Na (II) в 24 *л* воды, из которой удален воздух. Смесь готовится при 40° в атмосфере N_2. При энергичном перемешивании образуется эмульсия, к которой добавляют 20 *г* $K_2S_2O_8$ в 20 *г* воды и 6 *г* $NaHSO_3$ в 20 *г* воды (в случае сополимеризации I с винилпиридином, фосфатом диаллилбензола и в некоторых случаях при сополимеризации I с этилендиметакрилатом в качестве инициатора применяется α,α'-азо-*бис*-(α,2,2-диметилвалеронитрил)). После перемешивания в течение 5 час. добавляется NaCl, вызывающий коагуляцию частиц. Полимер отделяется центрифугированием, затем тщательно промывается до полного удаления следов соли и эмульгатора. Остатки непрореагировавших органич. соединений отмываются смесью метанола с водой (1 : 1), а затем чистым метанолом. Получается 8,5 *кг* полимера в виде микрогеля со средним диаметром частиц 0,12—0,14 μ. Точка желатинизации, определенная по изменению вязкости в диметилформамиде при 20°, наступает при конц-ии 7,8%. Микрогель, полученный описанным способом, применяется в качестве добавки к прядильным р-рам для формования волокон и пленок. Напр., 4 *г* микрогеля растворяют в 190 *мл* диметилформамида. При перемешивании добавляют 47 *г* полиакрилонитрила с характеристич. вязкостью 1,95. Смесь нагревают при 130° в течение 1,5 час. Полученный прозрачный прядильный р-р выпрядают на обычном оборудовании для сухого прядения через фильеру с 5 отверстиями диам. 0,175 *мм*. Т-ра головки 115—120°. Давление у фильеры 12,6 *атм*. Нити выпрядают в шахту длиной 2,7 *м* и диам. 15 *см*. Т-ра в шахте 216°. Скорость намотки 38 *м/мин*. Нити промывают в водн. р-ре II, затем вытягивают в 8 раз в паровой среде. Полученное волокно содержит 8% микрогеля. Прочность 4,6 *г/денье*, удлинение 11%. В зависимости от состава микрогелей они улучшают накрашиваемость полимеров, придают невоспламеняемость и т. д. Соответствующие микрогели могут быть подобраны как для природных (целлюлозы и ее эфиров), так и для синтетич. полимеров (полиамидов, полиуретанов, полиэфиров и других). С. Савина

31024 П. **Способ получения нитей из полиакрилонитрила** (Verfahren zur Herstellung von Fäden aus Polyacrylnitril) [Süddeutsche Zellwolle Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 959849, 14.03.57

Раствор полиакрилонитрила в диметилформамиде продавливается в осадительную ванну с т-рой 100—120°, содержащую в основном сложный эфир полиалкиленгликоля и жирной монокарбоновой к-ты или его простой эфир с одноосновным спиртом, напр. $C_{17}H_{35}COO(CH_2—CH_2)_{12}OH$; $C_{17}H_{35}COO(CH_2—CH_2)_{20}OH$; $C_{17}H_{35}—O—(CH_2—CH_2)_{12}OH$; $C_{17}H_{35}O(CH_2—CH_2)_{20}OH$; $CH_3(CH_2)_7—CH{=}CH—(CH_2)_7—O(CH_2—CH_2)_{15}OH$. Выбор гликоля, к-ты или спирта определяется элементарным и общим номером получаемого волокна. Максимально допустимая конц-ия диметилформамида в осадительной ванне в зависимости от ее состава и номера волокна колеблется от 10 до 20%. Р. Муромова

31025 П. **Метод получения матированных нитей, волокон, щетины и ленты с высокой эластичностью из полиамидов и сополиамидов. Клейне, Индест** (Verfahren zur Herstellung von mattierten Gebilden, wie Fäden, Fasern, Borten oder Bändchen, mit hoher Bauschelastizität aus Polyamiden oder deren Mischpolymerisaten. Kleine Johannes, Indest Heinz) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Пат. ФРГ 1001453, 4.07.57

Полиамид до прядения смешивается с другим полимером, напр. полистиролом, который не вступает с исходным полиамидом в хим. р-цию и не разлагается при т-ре плавления этого полиамида. Этот полимер в готовом продукте находится в тонкодисперсном состоянии. Напр., 10 *кг* стружки поликапроамида и 1,5 *кг* измельченного полистирола расплавляют и несколько часов перемешивают при 250—260°. Из полученной смеси формуют ленту. Измельчение ленты и формование волокна проводят обычным методом. Т-ра плавления волокна 217—219°. После вытягивания на 300% получают матированное волокно с повышенной эластичностью, оно без затруднений проходит операцию кардочесания. Прочность волокна 47 ркм., удлинение 20%. Другой пример: в 2,5 *кг* расплава поли-ε-капроамида вносят 0,5 *кг* полиэтилентерефталата. Смесь перемешивают в вакууме в течение 2 час. Волокно получают обычным методом. С. Зеликман

31026 П. **Способ улавливания низкомолекулярных фракций при прядении волокон из линейных синтетических полимеров** (Procédé et dispositif pour la récupération des fractions à bas poids moléculaire de la filature des polymères linéaires synthétiques). [Perfogit (Soc. per Azioni).]. Франц. пат. 1082282, 28.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 6, 1214 (франц.)]

Для улавливания низкомолекулярных фракций, находящихся в парообразном состоянии, пучки волокон или нити перед намоткой пропускают через трубку, имеющую устройство для циркуляции воды или другой жидкости, растворяющей мономеры. А. Пакшвер

31027 П. **Метод ацетилирования вискозных волокон. Миттермайер** (Verfahren zum Acetylieren von aus Viskose regenerierten Cellulosefasern. Mittermayer Martin) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 961529, 11.04.57

Метод ацетилирования вискозных волокон до содержания ⩾35% связанной CH_3COOH (I) путем обработки волокон смесью I, $(CH_3CO)_2O$, катализатора и нер-рителя характеризуется тем, что р-ция проводится при 3-кратном от теоретич. кол-ве $(CH_3CO)_2O$ при 70—118°, в качестве катализатора используется H_3PO_4. Наряду с H_3PO_4 применяют небольшие кол-ва очень активного катализатора. Напр., 50 *г* воздушно-сухого вискозного волокна с титром 1,5 денье обрабатывают при 100° в течение 3 час. смесью, состоящей из 1570 *г* I, 430 *г* $(CH_3CO)_2O$ (96%-ного) и 5% H_3PO_4. После тщательного отделения ацетилирующей смеси волокно промывают водой до полного удаления к-ты и сушат. При такой обработке получают 76 *г* воздушно-сухого волокна, содержащего 49,1% связанной I. Титр волокна 2,2 денье. Ацетилирование проходит по всей толще волокна. Волокно обладает хорошей термостойкостью и не окрашивается красителями, применяемыми для шерстяных и полушерстяных тканей. Разрывная прочность волокна после ацетилирования не изменяется. С. Зеликман

31028 П. **Приспособление для непрерывного удаления мономеров из расплава полиамида. Шольц** (Vorrichtung zur kontinuierlichen Entfernung der monomeren Bestandteile aus Polyamidschmelze. Scholz Richard). Пат. ГДР 13154, 27.04.57

Приспособление состоит из вакуумируемого обогреваемого пространства, проходя через которое расплав полиамида стекает тонкими струями по расположенным друг над другом воронкам с рифленой поверхностью. Внизу этого пространства имеется шнековый насос, подающий расплав к дозирующему насосику. Р. Муромова

31029 П. **Изделия из волокон, склеенных ксантогенатом декстрана. Новак** (Fibrous products comprising fibers bonded with dextran xanthate. Novak Leo J.) [The Commonwealth Engng Co. of Ohio]. Пат. США 2736652, 28.02.56

Способ изготовления «нетканых тканей» из натурального и искусств. штапельного волокна различной длины посредством склеивания дешевым связывающим агентом — ксантогенатом декстрана (I) с мол. в. 5000—150·10⁶. По этому способу волокно раскладывается до нужной толщины слоя, обрабатывается водн. р-ром или суспензией I и затем сушится под давлением или без него. Для получения патентуемых изделий, отличающихся большой прочностью в сухом и мокром состояниях, можно использовать бумагоделательные машины. Кол-во связанного I составляет 1—25% и даже 40—50% от веса волокна. Напр., штапельное волокно из гидратцеллюлозы смешивают с водой до получения 10%-ной суспензии, к которой добавляется 5% водорастворимого I и 0,5% монопальмитата (от веса волокна). Затем эта суспензия подается на сетку бумагоделательной машины. А. Волохина

См. также: Фторсодержащие полимеры 30772, 30827. Полимеры оксициклобутана 30841. Полимеры капролактама 30785. Созревание щел. целлюлозы 31220. Физ.-механич. свойства полиэтилентерефталата 31241, 31242. Влияние структуры на свойства волокон 31229. Водоснабжение 29284. Техника безопасности 29325

ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

Редактор *А. П. Хованская*

31030. **Полное использование дерева. Спроулл, Паркер, Белвин** (Whole tree harvesting. Sproull R. C., Parker R. B., Belvin W. L.), Forest Prod., J., 1957, 7, № 4, 131—134 (англ.)

Дано экономич. обоснование возможности полного использования дерева (Д), включая корни, кору сучья, ветви, пни для получения целлюлозной массы (ЦМ). Рассмотрены различия в размерах волокна и структуре древесины различных частей Д в связи со свойствами получаемой из них бумаги. Авторы считают, что полное использование различных частей Д может повысить выход ЦМ на 30—40%, так как каждая часть Д способна дать хорошие выходы в оптим. варочных условиях. Для получения качеств. щепы из различных частей Д нужны специфич. условия рубки. М. Чудаков

31031. Непрерывная варка лиственных пород древесины. Слон (Continuous pulping of hardwoods. Sloan A. J.), Indian Palp and Paper, 1956, 11, № 1, 45—48 (англ.)

При непрерывной натронной варке древесины лиственных пород в аппарате (А) системы Пандия получают темную целлюлозу (Ц) с выходом 70—75%, малопригодную даже для произ-ва гофрированного картона. Нейтрально-сульфитная варка обеспечивает выход 75—80% Ц лучшего качества. Выход способной к отбеливанию Ц в этих условиях варки составляет 65—70%. При варке можно проводить повторное использование отработанных щелоков (Щ). Отработанный Щ с добавлением свежего подают в трубу № 1 варочного А, из которой избыток Щ удаляют через сдувочные сетки (под давлением); пропитанную щепу передают в следующую трубу, куда поступает свежий крепкий Щ, компенсирующий разбавление варочного Щ паром. Далее щепа проходит еще через две трубы А без введения дополнительных кол-в Щ. Время варки во всех четырех трубах А составляет 10—20 мин., с получением равномерного провара древесины. После выдувки из сваренной массы отжимают Щ шнек-прессом. Щ, полученный при сдувках из первой трубы А, укрепляют свежей щелочью и возвращают обратно в первую трубу. Приведена схема конструкции А.

М. Белецкая

31032. О поведении целлюлозы при разных температурах. Демус (Über das Verhalten von Cellulose bei verschiedenen Temperaturen. Demus Heinrich), Faserforsch. und Textiltechnik, 1956, 7, № 8, 357—365 (нем.; рез. англ., русск.)

Показано, что с возрастанием т-ры и продолжительности нагревания в целлюлозе (Ц) уже при 100° происходит уменьшение прочности на разрыв, растяжимости, вязкости и набухаемости и возрастание медного числа Ц. Приведены продолжительности нагревания на воздухе, приводящие к уменьшению прочности Ц на разрыв вдвое. Состав окружающей атмосферы имеет влияние на снижение прочности Ц на разрыв при нагревании. В опытах с препарированными волокнами, полученными различными способами, колебания результатов перекрывали влияние воздуха и азота. Разложение Ц при нагревании связано с уменьшением стабильности самой молекулы Ц. Зафиксирована наинизшая т-ра воспламенения Ц 290°. Библ. 48 назв.

Г. Брахман

31033. Проницаемость древесины. Стоун (The penetrability of wood. Stone J. E.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, 57, № 7, 139—145 (англ.)

Проницаемость древесины определяли по скорости прохождения сухого воздуха в приборе, состоящем из двух последовательно соединенных реометров, через кусок испытуемой древесины длиной 7,6 *см* и диам. 1,0 *см*. Коэф. проницаемости пропорционален отношению потерь напора при прохождении воздуха через стеклянный капилляр и через испытуемый образец. Средняя величина коэф., умноженного на 10^{-10}, для заболони и ядра осины составляет соответственно 2000 и 1,0; для березы — 1300 и 450; бука — 1000 и 0,5; тополя — 400 и 120. Получаемые данные дают ориентировочные указания о глубине проникания в древесину варочных щелоков и о пригодности новых типов древесного сырья для выработки целлюлозы.

Н. Рудакова

31034. Технические и экономические аспекты потребности в вискозной целлюлозе для промышленности искусственного волокна Индии. Сутария (Technical and economical aspects of the requirements of dissolving pulp for the rayon industry in India. Sutaria G. C.) Indian Pulp and Paper, 1957, 11, № 12, 537—545, Discuss., 545—546 (англ.)

Рассмотрены общие требования к сырью и технич. данные о наличии целлюлозного сырья в Индии. Приведены сравнительные данные по использованию целлюлозных в-в бамбука и багассы и общие экономич. соображения об организации произ-ва в Индии целлюлозы для пром-сти искусств. волокна.

М. Чудаков

31035. О рациональном расходовании воды в сульфат-целлюлозной промышленности. Юга. Браун (Trends in water conservation in the Southern Kraft industry. Brown Howard B.), Tappi, 1956, 39, № 11, A14, A16, A18 (англ.)

Приведены материалы о расходе воды на отдельных стадиях целлюлозно-бумажного произ-ва и о возможности использования оборотных вод при устранении ряда отрицательно влияющих факторов (слизеобразование, трудности при проклейке, пенообразование, коррозия оборудования, снижение скорости машин и др.).

А. Сафьян

31036. Получение целлюлозы из костры конопли. Алекса, Вейсс (Obtinerea mucavalei din puzderia de cînepă. Alexa V., Weisz Ch.), Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR Fil. Cluj. Ser. I. 1955, 6, № 1-2, 145—147 (рум.; рез. русск., франц.)

Полупромышленными опытами показано, что при варке конопляной костры с 20% извести от веса костры в течение 6 час. при 5—6 *атм* получают целлюлозный материал, который после размола и частичного беления хлорной известью пригоден для приготовления картона хорошего качества, а после полного беления и рафинирования — для изготовления газетной бумаги. При добавлении наполнителей (деревянных опилок, цемента, гипса) из целлюлозы могут быть получены строительные материалы.

Г. Маркус

31037. Новый сульфит-целлюлозный завод производительностью 400 *т/сутки*. Сконс (New 400-ton sulphite pulp mill. Sconce Robert), Paper Mill News, 1957, 80, № 26, 8—14, 18—19 (англ.)

Описан завод беленой сульфитной целлюлозы фирмы Виерхейзер в Космополисе (штат Вашингтон), применяющий варочную к-ту с Mg-основанием. Газы, содержащие SO_2, из печи после охлаждения и очистки направляют в абсорбер, насадка которого орошается суспензией MgO в воде. MgO регенерируют из отработанных сульфитных щелоков (Щ) упариванием и сжиганием их в топках паровых котлов с замещением MgO известью. Дымовые газы пропускают через электрофильтр и абсорберы, орошаемые водой. Сырую к-ту непрерывно подают в установку для тепловой регенерации SO_2 обычного типа, снабженную цистернами высокого и низкого давления и аккумулятором для подогретой варочной кислоты. Перед поступлением в аккумулятор варочную к-ту подогревают в теплообменнике парами от вскипания Щ. Варочные котлы оборудованы устройствами для принудительной циркуляции Щ с непрямым обогревом. Котлы опорожняют вымывкой массы отработанным Щ для предупреждения разбавления водой Щ. З-д регенерирует 85% общего кол-ва Щ. Отходящие производственные воды осветляют отстаиванием в прудах.

М. Элиашберг

31038. Стабилизация термических условий в варочном отделении сульфит-целлюлозного завода. Секарэ (Stabilirea condiţiilor termice în secţia de fierbere a unei fabrici de celuloză sulfit. Secară Gh.), Ind. lemn. celul. şi hîrt, 1956, 5, № 5, 231—240 (рум.; рез. русск., нем.)

Рассмотрены особенности работы варочного отделения сульфит-целлюлозного з-да, и дан теплотехнич. расчет тепловой установки с использованием парового аккумулятора для стабилизации термич. условий.

К. Маркус

31039. **Опасная критическая зона при варке сульфатной целлюлозы. Суревич** (The phenomenon of «dangerous crest of cooking» in woodpulp digestion by the sulphate process. Surewicz Wlodzimierz), Paperi ja puu, 1957, 39, № 2, 45—49, 60 (англ.)

Исследованы условия, при которых замедляется варка целлюлозы (Ц) и приближается «опасная критич. зона». Проведены варки при максим. т-рах 166, 172 и 178° при расходе активной щелочи 15,2 и 27% к весу древесины, и продолжительности варки в пределах 2—7 час. Определяли выход, степень провара Ц, конц-ию активной щелочи в отработанном щелоке, а также кол-во потребленной и неиспользованной во время варки щелочи. Установлено, что «опасная зона» может возникать в широких пределах режима варки Ц, включая мягкую, среднюю и жесткую Ц. Наиболее часто явление опасной зоны наблюдается при пониженном расходе щелочи и низкой ее конц-ии в конечной стадии процесса, но недостаток щелочи не является единственной причиной, создающей опасные условия для варки. Наблюдается линейная зависимость между числом Бьёркмана и кол-вом потребленной Ц щелочи в критич. области варки. С. Иванов

31040. **Быстрые непрерывные методы очистки от сердцевины и получение целлюлозы из багассы. Атчисон** (Rapid continuous methods for depithing and pulping bagasse. Atchison Joseph E.), Indian Pulp and Paper, 1957, 12, № 1, 41—50; Paper Trade J., 1957, 141, № 34, 36—42 (англ.)

Описаны новые непрерывные методы очистки багассы (Б) от сердцевины, использующие гидропальпер непрерывного действия или дисковую мельницу, с последующей сортировкой волокнистой массы от паренхимы. В новом методе варки целлюлозы из Б применяют аппарат «Пандиа», работающий под давлением и представляющий собой горизонтальный П-образный трубчатый аппарат, с принудительным передвижением массы. Модуль при варке равен 4—5. Процесс варки заканчивается в 15 мин. Варку можно вести натронным, сульфатным и нейтрально-моносульфитным методами. Приведена схема всего произ-ва, включая очистку Б от сердцевины и варку в аппарате «Пандиа». Метод пригоден для получения легкобелимой целлюлозы из других однолетних растений. А. Закощиков

31041. **Система целлюлоза — гидроокись щелочи — вода при цианэтилировании целлюлозы хлопка. Клейн, Унвер, Уэбр, Юргенс** (The cellulose-alkali hydroxide-water system in the cyanoethylation of cotton cellulose. Klein Elias, Weaver J. W., Webre Beverly G., Jurgens Julian F.), Text. Res. J., 1957, 27, № 1, 50—53 (англ.)

Продолжена работа (см. РЖХим, 1958, 3329) по изучению скорости цианэтилирования хлопковой целлюлозы в зависимости от системы NaOH — целлюлоза — вода, причем в настоящей работе в качестве оснований применялись LiOH, NaOH, KOH и CsOH. Приведены диаграммы областей максим. выходов при использовании указанных оснований, диаграмма изменения содержания N в конечном продукте в зависимости от времени при оптимальном соотношении основания — целлюлозы — воды (условия равновесия устанавливаются через 30 мин. при 60°) и диаграмма оптимального выхода продукта цианэтилирования в зависимости от молярных соотношений оснований (оптимальные молярные конц-ии для LiOH 1,4, для NaOH 0,4, для KOH 0,2 и для CsOH 0,15). Изменения в выходах и скорости цианэтилирования объясняются изменениями конц-ии иона остатка целлюлозы, р-римости акрилонитрила и прочностей связи в зависимости от изменений кол-ва, конц-ии и природы щел. гидроокиси. В результате высаливающего действия NaCl, добавление последнего к реакционной жидкости при любой частной конц-ии основания приводит к понижению содержания N в конечном продукте; напротив, прибавление гидротропных солей, напр. NaJ, KJ, бензоата Na, салицилата Na или ксилолсульфоната Na, повышающих р-римость акрилонитрила в водн. фазе и скорость р-ции, повышает содержание N в продукте и уменьшает образование побочных продуктов; опыты цианэтилирования с применением 2,3%-ной конц-ии NaOH в отсутствие и в присутствии 25% KJ, после 40 мин. р-ции дают соответственно 3,1 и 8,7% N в продукте. Ю. Вендельштейн

31042. **Применение ультрацентрифуги при исследовании растворов нитратов целлюлозы. Мейерхофф** (Ultrazentrifugenmessungen an Cellulosenitraten. Meyerhoff Günther), Das Papier, 1957, 11, № 3-4, 43—47 (нем.; рез. англ., франц.)

Проведено сравнительное определение вязкости р-ров нитратов целлюлозы (Ц) в ацетоне и степени полимеризации (СП) этих препаратов методом седиментации в ультрацентрифуге. Хлопковую Ц подвергали нитрации и затем фракционированию; содержание N в отдельных фракциях 13,8%. Вязкость определяли в вискозиметре Оствальда, в котором для истечения чистого ацетона градиент скорости $G = 1{,}3 \cdot 10^3$ сек.$^{-1}$ Путем экстраполяции находили «условную вязкость» $[\eta]_{c=0}$, а также $[\eta]_{g=0}$. Для показателей вязкости применяли размерность *см³/г*. На графике представлена логарифмич. зависимость найденных значений вязкости и СП. Полученные калибровочные кривые для $[\eta]_{c=0}$ и $[\eta]_{g=0}$ позволяют по показателю вязкости находить СП нитратов Ц в пределах 20—10 000. А. Яшунская

31043. **Синтез фенилового эфира целлюлозы. Роговин З. А., Владимирова Т. В.**, Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 4, 527—528

Фениловый эфир целлюлозы (I) синтезируют действием фенолята Na при 110—120° на р-р в феноле монотозилцеллюлозы (эфира целлюлозы (Ц) и *n*-толуолсульфохлорида). I имеет γ 75—80, не содержит S, растворим в феноле при повышенной т-ре, частично растворим в пиридине (II), циклогексаноне, уксусной к-те, триэтилбензиламмонийгидроксиде (III). I состоит из 20% фракции с γ 58, растворимой в III, и растворимой в II фракции с γ 80—85. Т-ра размягчения I, с γ 75, 210—212°. Фенилирование Ц происходит по месту первичной спиртовой группы в положении 6 элементарного звена макромолекулы. Приведены прописи для получения монотозилцеллюлозы, синтеза I и получения смешанного фенилтритилового эфира Ц. Ю. Чельцова

31044. **Новые решения проблемы упаривания и сжигания сульфитного отработанного щелока. Россмайер** (Neue Lösungen des Problems der Eindampfung und Verbrennung von Sulfitablauge. Roßmaier Victor), Das Papier, 1956, 10, № 21/22, 505—511 (нем.; рез. англ., франц.)

Реферат доклада на съезде инженеров и химиков целлюлозной пром-сти в июне 1956 г. в Гармиш-Партенкирхене (ФРГ). Изложен расчет эффективности работы многокорпусных выпарных аппаратов, установок с противодавлением и с компрессированием сокового пара; описана установка Эшер-Висс в Вальзуме для выпаривания щелока (Щ) с выделением гипсового шлама и компрессированием сокового пара. Приведены общие сведения о необходимом оборудовании, поведении сульфитной золы при плавлении и о практич. преимуществах использования данного метода при утилизации Щ. М. Белецкая

31045. **Упаривание черных щелоков. Часть I. Некоторые вопросы оборудования и эксплуатации. Дид-**

рикс, Хедстрём (Svartlutindunstning. Del 1. Några anläggnings- och driftsproblem. Diedrichs Eric, Hedström Bengt), Svensk papperstidn., 1956, 59, № 16, 561—569 (шведск.; рез. англ., нем.)

Рассмотрены некоторые вопросы, связанные с реконструкцией сульфатцеллюлозного з-да Mo och Domsjö в Гузум'е. Даны расчеты оптимального распределения размеров площадей по отдельным ступеням многокорпусных выпарных аппаратов. В основу расчетов положено ур-ние: $W/k(\Delta t)^2 = F/\Delta t = \text{const}$, пригодное для любой ступени. Здесь: W — передаваемое кол-во тепла; k — число теплопередачи; Δt — кажущаяся разность т-р; F — поверхность теплопередачи данной ступени. Из расчетов сделан вывод о целесообразности применения разных площадей теплопередачи на отдельных ступенях, что дает по сравнению с равномерным распределением по отдельным корпусам увеличение производительности установки приблизительно на 12%. Для изготовления перегонной аппаратуры для конц. щелоков рекомендуется сталь, содержащая 5% никеля. М. Нагорский

31046. **Извлечение химических реагентов из отработанного сульфитного щелока посредством пиролиза. Часть III. Способ распыления суспензии.** Рабинович, Лунер, Джеймс, Говен (Chemical recovery from sulphite waste liquor by pyrolysis. Part III. The atomized suspension technique. Rabinovitch W., Luner P., James R. H., Gauvin W. H.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, 57, № 13, 123—130 (англ.)

Отработанный сульфитный щелок (Щ) распыляют спец. форсункой в вершине реактора (диам. 20 *см*, высота — 3,05 *м*), в котором поддерживают т-ру 500—600°. Для повышения конц-ии Щ от 10 до 50% требуется 5 сек. В результате пиролиза Щ превращается в тонкодисперсный углистый материал с высокой теплотой сгорания. Отходящая паро-газовая смесь содержит водяной пар, CO_2, SO_2, H_2S, CO, H_2, CH_4 и т. д. Из нее может быть извлечено 60—70% S, содержащейся в Щ. Часть II см. РЖХим, 1957, 75741. Л. Михеева

31047. **Гидрирование сульфата лигнина под давлением.** Халмекоски, Энквист (Some comparative pressure hydrogenations of sulfate lignins. Hallmekoski Jaakko, Enkvist Terje), Suomen kem., 1956, 29, № 2, B53—B58 (англ.)

Сульфат лигнина (Л) и его фракцию, растворимую в эфире, гидрировали в водн. щел. р-рах в трех случаях газообразным водородом с применением Ni-катализатора после предварительного десульфурирования обработкой Ni-катализатором. В двух других случаях гидрировали этиловым спиртом без катализатора и предварительной обработки. При каталитич. гидрировании получали значительное кол-во водорастворимых в-в и растворимых в эфире в-в фенольного характера и небольшие кол-ва нейтр. в-в, растворимых в эфире, циклогексанола, пирокатехина и гваякола. Спиртовое гидрирование давало до 76% (от Л) нейтр. в-в, растворимых в эфире, с содержанием в них ~40% (от гидрируемого Л) летучих в-в с т. кип. <300° при 6 *мм* рт. ст. В низкокипящих фракциях отсутствовали циклогексанол и водо- и эфирорастворимые продукты р-ции, содержалось относительно значительное кол-во C, H и незначительное O. При гидрировании эфирорастворимой фракции сульфата Л образовалось меньшее кол-во в-в, нерастворимых в эфире и воде, и большее кол-во растворимой в эфире фенольной фракции и нейтр. в-в по сравнению с гидрированием сульфата Л. Л. Михеева

31048. **Опыты применения гидроциклонов для окончательной очистки белого щелока.** Эрнроот (Eräitä kokeita pyörre-eroittimien soveltuvuudesta valkolipeän loppupuhdistukseen. Ehrnrooth Eric), Paperi ja puu, 1957, 39, № 6, 303—307 (финск.; рез. англ.)

В опытах с гидроциклонами Vortex C730, 3½", Bauer 601 (Centricleaner) 3", Vortrap 1½" — при увеличении входного давления эффективность очистки (ЭО) возрастала. Колебания в содержании загрязнений в очищаемом щелоке (Щ) в кол-ве 150—380 *мг/л* не влияли на (ЭО). На ЭО решающим образом влияет качество загрязнений и кол-во концентрата загрязнений. Показано, что уд. вес остающейся в очищ. Щ тонкой фракции (ТФ) больше, чем уд. вес выделенного осадка [грубой фракции (ГФ)], что объясняется переходом в ТФ сульфида Fe. Приведен хим. состав осадка: 1) ТФ — средний диаметр частиц 1,17 μ, потеря при прокаливании при 600° 10,6%, $CaCO_3$ 60,1%, SiO_2 14,1%, S 3,2%, Fe 6,4%, Na_2CO_3 2,5%, C 4,2%, 2) ГФ — средний диаметр частиц 5,2 μ, потеря при прокаливании при 600° 4,0%, $CaCO_3$ 88,4%, SiO_2 2,0%, S 0,9%, Fe 1,2%, Na_2CO_3 2,4%, C 0,9% . 50% (вес.) частиц в ТФ имеют диам. < 5,8 μ, в ГФ диам. < 9 μ. ЭО составляет 58%. Гидроциклоны из твердой резины и винипласта хорошо выдерживают истирание, но не устойчивы против горячего белого Щ. При применении кислотоупорной стали возможно механич. истирание и появление шершавости. Гидроциклоны удаляют до 50—70% загрязнений, результат сильно зависит от размера частиц и мало — от уд. веса. Отделение $CaCO_3$ из Щ можно увеличить и тем противодействовать известкованию аппаратуры варочного цеха, но C и Fe не удается отделить. М. Тойкка

31049. **Содержание сухого вещества и начальная прочность во влажном состоянии после обезвоживания массы отсасыванием в лабораторных аппаратах.** Брехт, Гершпах (Trockengehalt und Initiale Naßfestigkeit nach Saugentwasserung im Laboratorium. Brecht Walter, Gerspach Adolf), Das Papier, 1956, 10, № 23-24, 535—539 (нем.; рез. англ., франц.)

Сульфитную целлюлозу с различной степенью размола подвергали обезвоживанию параллельно в скоростном аппарате Котхера (АК) и в лабор. отсасывающем аппарате Нормана (АН) (приведена подробная схема). Полученные кривые изменения содержания сухих в-в (СВ) в зависимости от степени помола (СП) в градусах ШР показывали противоположное течение: при обработке в АК СВ сначала возрастали с увеличением СП целлюлозы, затем падали в области высокой СП; при обработке в АН СВ непрерывно падали по мере повышения СП. Сравнение обоих способов с обезвоживанием в бумагоделательной машине показывает, что АН дает более близкую картину с обезвоживанием в машине, чем АК. При измерении начальной прочности во влажном состоянии следует отдать предпочтение способу с АН как основному. Сделан вывод о наличии соотношения между структурной начальной прочностью во влажном состоянии и способностью к обезвоживанию. Ю. Вендельштейн

31050. **Растворимость в щелочи и бумаготехнологические свойства сульфитной целлюлозы.** Задлер, Трантина (Alkalilöslichkeit und papiertechnische Eigenschaften von Sulfitzellstoffen. Sadler Hans, Trantina Othmar), Das Papier, 1956, 10, № 19/20, 459—467 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследована возможность использования растворимости целлюлозы (Ц) в щелочи, определяемой модифицированным методом, для характеристики качества Ц, предназначаемой для переработки на бумагу. Пробы Ц были получены при определенных условиях варки с учетом влияния т-ры и длительности варки на хим. состав и выход Ц; Ц была осторожно отбелена р-ром хлорита Na. Исследованы также холоцеллюлозы с различным содержанием в них лигнина. Установлено

что соотношение между кривыми растворимости Ц в 10%- и 18%-ных р-рах щелочи позволяет делать заключение об условиях варки, о содержании β-целлюлозы и характеризует бумаготехнологич. свойства Ц.
М. Белецкая

31051. **Весовое и спектрофотометрическое определение лигнина в целлюлозе и древесине.** Лурос, Лёшбрандт (Gravimetric and absorptiometric determination of lignin in pulp and wood. Lorås V., Løschbrandt F.), Norsk skogind., 1956, 10, № 11, 402—413 (англ.; рез. норв.)

Весовое определение лигнина (I) в сульфитной целлюлозе (Ц) связано с потерями кислоторастворимого I при обработке Ц к-тами. Определение I в кислом р-ре по абсорбции УФ-лучей затруднено присутствием продуктов распада углеводов — фурфурола и оксиметилфурфурола, обладающих высокой абсорбционной способностью в УФ-области. Были исследованы образцы сульфитной еловой Ц, сваренной при 125 и 135°, двумя весовыми методами определения I — обработкой Ц смесью (10 : 1) HCl (уд. в. 1,19)-H_2SO_4 (уд. в. 1,84) и 72%-ной H_2SO_4 и двумя абсорбционными методами:— с 76%-ной H_2SO_4 и с 80%-ной H_3PO_4. Для обоих весовых методов установлены значительные расхождения в результатах определений I в сульфитной Ц. Потери кислоторастворимого I определяли по поглощению в УФ-области фильтратами после удаления продуктов распада углеводов диализом. Показано, что сумма кол-в I, определенных весовым и абсорбционным методами, весьма близка к истинному содержанию I в сульфитной Ц. Потери для двух изученных весовых методов достигали соответственно 20 и 50% от общего кол-ва I. Для сульфатных Ц и древесины оба весовых метода дают, по-видимому, правильные результаты, так как диализированные фильтраты показывают ничтожную величину поглощения в УФ-области.
М. Чудаков

31052. **Применение хроматографии для контроля производства и исследовательских целей в целлюлозной и бумажной промышленности.** Дикки (Chromatography for control and research in the pulp and paper industry. Dickey E. E.), Tappi, 1956, 39, № 10, 735—736 (англ.)

Хроматографические методы анализа находят применение при разрешении целого ряда проблем целлюлозно-бумажного произ-ва, напр.; при исследовании сложных смесей полисахаридов, целлюлозных волокон, сахаров гидролизатов, экстративных в-в древесины и таллового масла; при изучении химии лигнина, гемицеллюлоз, таннидов и других компонентов древесины; при исследовании поведения углеводов в процессе варки и отбелки, образования сахарных к-т при действии щелочи на углеводы (в крафт-целлюлозной варке), дегидратации лигнина и действия ингибиторов варки и др.
М. Белецкая

31053. **Сообщение о 71-й конференции технической секции объединения Британской бумажной и картонной промышленности.—** (Report of the 71st General Conference of the Technical Section of the British Paper and Board Makers Association, Inc.—), Instrum. Practice, 1956, 10, № 6, 533-534 (англ.)

На 71-й конференции технич. секции, состоявшейся 21 марта 1956 г., заслушаны доклады; «Бумажное производство как регулируемый процесс» (Франклин Д. Н.); «Использование приборов с частичным автоматическим регулированием» (Боллс Б. У.) и «Оснащение бумагоделательной машины контрольно-регулирующей аппаратурой и получаемые результаты» (Робинзон У. Е. Ф.).
М. Белецкая

31054. **Теория размола бумажной массы.** Иванов (A papírpép őrlésének elmélete. Ivanov N.), Papíripar, 1957, 1, № 7-8, 122—132 (венг.; рез. русск.)

Изложена современная теория процесса размола бумажной массы. Рассмотрено влияние на процесс отдельных факторов, как-то: времени размола, уд. давления, расстояний между ножами и окружной скорости последних, вязкости, pH а также других свойств размалываемой массы, значения правильного подбора сырья. Приведены математич. ф-лы, определяющие силы связи между волокнами, прочность волокна и другие величины. Описан сконструированный автором прибор для определения степени помола.
Из резюме автора

31055. **Определение оптимальной нагрузки и полезной рециркуляции в современных размалывающих агрегатах конусного типа.** Корда (Stanovení užitečné hltnosti a užitečné recirkulace u novodobých mlecích sarojů kuželového typu. Korda Josef), Papír a celulose, 1956, 11, № 9, 197—198 (чешск.)

Основной предпосылкой организации полной автоматизации помола на бумажных фабриках является переход от периодич. помола в роллах к непрерывному помолу с помощью размалывающих и очищающих агрегатов. Для обеспечения высокого качества продукта и экономии энергии производительность насоса, подающего массу в мелющий агрегат, должна быть не выше производительности последнего, а производительность агрегата должна соответствовать производительности бумажной машины. Наиболее выгодным является последовательная установка нескольких агрегатов, работающих без рециркуляции, чем одного с рециркуляцией значительной части массы.
Е. Стефановский

31056. **Полухимическая древесная масса из мелкой древесины.** Енсен, Нурдман, Альфтан, Паронен (Chemigroundwoodmassaa pienpuusta. Jensen Waldemar, Nordman Lars, Alfthan Georg V., Paronen Jaakke), Paperi ja puu, 1957, 39, № 9, 405—408, 410, 412—416 (финск.; рез. англ.)

Проведены исследования по выяснению влияния полухим. древесной массы (ПХМ) на качество газетной бумаги (Б) и гофрированных материалов и картона. ПХМ потребляет при размоле ~50% энергии, потребляемой обыкновенной еловой древесной массой (ДМ). Прочность во влажном состоянии полотна (П) из березовой ПХМ такая же, как еловой ДМ, прочность П из сосновой ПХМ является более высокой. Сопротивление растяжению и продавливанию, и разрывная длина для ПХМ и еловой ДМ одинаковы, но белизна последней выше белизны ПХМ. Березовая ПХМ хорошо обезвоживается на сетке машины, сосновая ПХМ обезвоживается хуже. Осаждение на сетке смол создает трудности при обезвоживании сосновой ПХМ. При добавлении березовой ПХМ прочность готовой газетной (Б) повышается при снижении расхода сульфитной целлюлозы и при обеспечении в Б удовлетворительных качеств в отношении чистоты отделки поверхности и абсорбционной способности к краске. Березовая ПХМ может быть применена наравне с еловой ДМ при изготовлении гофрированных материалов и картона, которым она придает жесткость. Сосновая ПМХ не пригодна для изготовления легких гофрированных материалов из-за недостаточной эластичности, но может быть использована при произ-ве грубых картонов.
М. Тойкка

31057. **Гидродинамика мокрой части столовой бумагоделательной машины. 1. Ориентация волокон в потоке массы.** Бейнс, Николл (Hydrodynamics of the fourdrinier wet-end. I. Fibre orientation in pipe flow. Baines W. D., Nicholl C. I. H.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, 57, № 6, 119—120 (англ.)

Наблюдениями искусств. волокон (В) в сильно разб. водн. суспензиях установлено, что «числа Рейнольда», зависящие от диаметра труб, изменялись в диапазоне 2000—8000, т. е. имели тот же порядок, что и наблюдаемые в бумажном произ-ве. В ламинарных потоках В имели тенденцию занимать параллельное движению потока положение, что не согласуется с теорией малых «чисел Рейнольда». В турбулентных потоках в центральной части трубы наблюдалась произвольная ориентация В, но вблизи стенок проявляется тенденция В располагаться по течению потока. В суживающихся секциях по всему поперечному сечению трубопровода В вытягиваются в продольном направлении вследствие увеличения скорости движения. Это справедливо для ламинарного и турбулентного потока. Полученная в конце суженной секции ориентация В сохраняется в прямой части трубы до тех пор, пока поток не станет полностью турбулентным.

М. Белецкая

31058. Утилизация волокон на бумажной фабрике Kangas Paper Mill. Сааринен (Kuitujen talteenotto Kankaalla. Saarinen Eino), Paperi ja puu, 1956, 38, № 8, 337—341, 348 (финск.; рез. англ.)

Волокна улавливают из оборотной воды (ОВ) вместе с наполнителями, клеящими в-вами, квасцами, красками, искусств. смолой и т. д. В модифицированной системе «РК I» использования ОВ применение свежей воды сведено до минимума, уменьшено число гасителей пены; кол-во свежей воды для отделения краевых лент, с применением экономичного пульверизаторного шланга нового типа, сокращено до 10—20 *л/мин*. Ящики-сосуны модифицированы так, что свежая вода не попадает в систему, а использованную для очистки декельных ремней свежую воду, практически не содержащую волокон, спускают в сточные воды. В системе не используют свежей воды при наполнении, опорожнении и разбавлении массы в пульперах и роллах. Приведена диаграмма использования ОВ в произ-ве сульфитного картона весом 175 $г/м^2$. Преимущества усовершенствованной системы: короткая система труб, которые легко держать в чистоте, незначительное общее кол-во оборотных вод (в ближних оборотах 2,25 $м^3$, в дальних — 8 $м^3$), смена сортов происходит плавно и быстро, потери волокна при опорожнении системы не особенно велики; образующееся при размоле волокна тепло поддерживает в системе т-ру воды приблизительно на одном уровне.

М. Тойкка

31059. Специфические проблемы ухода за отбельными установками. Уилесс (Bleach plant maintenance presents special problems. Wheless R. E. L.), Paper Trade J., 1957, 141, № 24, 46—47 (англ.)

Ввиду особых условий работы (коррозия) отбеливающих установок рекомендуется периодич. предупредительный ремонт по отдельным узлам (еженедельная проверка в цехах, применяющих ClO_2 всех насосов, теплообменников, воздуходувок и пр. оборудования, качества защитных покрытий и инструмента).

М. Чудаков

31060. Применение канифольной проклейки в бумажном и картонажном производстве. Хорлок (The use of rosin size in the paper and board industry. Horlock A. B.), World's Paper Trade Rev., 1957, 147, № 24, 1955—1956, 1958, 1960, 1962 (англ.)

Изложено развитие методов проклейки, применяемых в бумажном и картонажном произ-ве, рассмотрены вопросы обработки сырья, используемого для проклейки, способы добавки канифоли, контроль произ-ва и некоторые специфич. вопросы технологии канифольной проклейки на бумажных ф-ках.

М. Чудаков

31061. Вспенивание покровных смесей. Торри (The foaming of coating mixtures. Torrey W. V.), Tappi, 1956, 39, № 5, A177—A180 (англ.)

Рассмотрена зависимость вспенивания покровных композиций (К) при меловании бумаги от различных факторов. Степень вспенивания определяли по потере в весе определенного объема К до и после перемешивания. Установлено, что для каждого в-ва, вызывающего пенение, существует продолжительность перемешивания, выше которой вспенивание не увеличивается и имеется критич. скорость перемешивания, ниже которой пена не образуется. Обычно это соответствует 400—450 оборотов мешалки в 1 мин. Связывающие материалы (казеин, крахмал) действуют как стабилизаторы пены. Наименьшее вспенивание дает К, содержащая казеинат аммония. Крахмал обусловливает меньшее пенение К, чем казеин. Тонкая пена сообщает К кажущуюся более высокую вязкость. Вспенивание понижается с повышением конц-ии краски. Предупреждение образования пены путем ввода антивспенивателей до перемешивания К достигается более легко, нежели разрушение пены после ее образования при перемешивании. Абс. устранение пены не достигнуто; лучшими условиями для снижения пенообразования являются введение антивспенивателей и последующее перемешивание К со скоростью, не превосходящей критич. для пенообразования.

С. Иванов

31062. Пористость бумаги. Корте (Porositätseigenschaften von Papier. Corte H.), Papierweredl, 1956, 10, № 9, 206—207 (нем.)

Рассмотрены явления пористости бумаги под углом зрения геометрич. структуры пор бумаги, взаимодействия между целлюлозой и в-вами, проникающими в бумагу или протекающими через нее, и действующие при этом физ.-хим. законы. Феномен проникания через бумагу проявляется в 4 видах: газ без взаимодействия с волокном бумаги, газ со взаимодействием, жидкость со взаимодействием и жидкость без взаимодействия. Воздухопроницаемость рассматривается под углом зрения известных законов Пуазейля и Кнудсена. Проницаемость бумаги для водяного пара низкого давления подчиняется также закону Кнудсена, а при более высоких давлениях следует учитывать влияние поверхностной конц-ии и поверхностной диффузии. Прохождение инертных жидкостей сквозь бумагу аналогично прохождению воздуха с учетом различия вязкостей и явления смачивания. Для изучения воздухопроницаемости была сконструирована спец. эксперим. установка.

Г. Брахман

31063. Оценка печатных свойств бумаг путем изготовления пробных оттисков. Гинман, Сведлин, Нурдман (Bedömning av papperets tryckbarhet genom provtryckning. Ginman Rolf, Svedlin Anders, Nordman Lars), Norsk skogind., 1957, 11, № 1, 14—21 (шведск.; рез. англ.)

Исследовано восприятие печатной краски бумагой в зависимости от различных факторов. Кол-во краски, переходящей с клише на бумагу, увеличивается с уменьшением вязкости краски, уменьшением скорости и увеличением давления при печатании. При определении оптич. характеристик печати установлено, что при контрастности зачернения S_k, равной 1,05, с увеличением передачи краски на бумагу увеличивается и просвечивание печати сквозь бумагу. Просвечиваемость зависит частично от характеристики светорассеяния в бумаге и частью от впитываемости краски. Практически все свойства бумаги в той или иной мере влияют на технологию печатания и эти зависимости могут быть установлены методом корреляционных вычислений.

М. Нагорский

31064. **Мелованная бумага для офсетной печати.** Коган Г. М., Чуйко В. К., Бум. пром-сть, 1957, № 9, 19—21

На Корюковской ф-ке технич. бумаг разработан упрощенный способ изготовления мелованной бумаги (МБ) на основе небеленой целлюлозы со значительным содержанием древесной массы. Б имеет: вес 1 *м²* (в *г*): 100, 120, 140, 250 (±7); гладкость 60—150 сек.; впитываемость по ксилолу 10—30 сек.; белизну 80%; сорность при размере соринок 0,5—2 *мм* (в наибольшем измерении) — 175—400; водостойкость 100—160 сек.; влажность 7% (±1). Для увеличения водопрочности в суспензию покрытия вводят тетраминогексаметилен в кол-ве 10—20% по отношению к казеину. 6 опытных образцов МБ, изготовленной данным способом, при применении в офсетной печати показали хорошую степень закрепления краски на бумаге. Ю. Чельцова

31065. **Новый вид бумаги для многокрасочной печати.** Волкова Т. П., Зосим З. Л., Бум. пром-сть, 1957, № 9, 16—19

Описан разработанный на Нижнеднепровской бумажной фабрике совместно с авторами способ произ-ва бумаги (Б) с большим содержанием наполнителя (30%), высокой гладкости (600—1000 сек.) и повышенным объемным весом (1,1—1,2 *г/см³*) для текстовой и многокрасочной печати. Показано, что добавление гидрофильных в-в — карбоксиметилцеллюлозы, активированного бентонита, геля целлюлозы, благоприятно влияет на процесс осаждения наполнителя и на структурно-механич. свойства Б. Б обладает хорошими печатными свойствами. Ю. Чельцова

31066. **Технология применения латексной эмульсии красителя при покрытии бумаги.** Талли, Дейвис, Бентон (Latex emulsion paint technology applied to paper coatings. Talley J. P., Davis J. P., Benton R. E.), Tappi, 1956, 39, № 10, A160—A163 (англ.)

В качестве связующего используют синтетич. латексы (бутадиенстирольные, бутадиеннитрилакриловые, полиакриловые и другие). Другими компонентами покрытий, образуемых при помощи латексной эмульсии красителя, являются вода, диспергирующее средство, защитные коллоиды, антикоагулятор, пеноудаляющий реагент. Приведены характеристики отдельных компонентов покрытий и виды оборудования, применяемого для получения диспергированного в воде красителя. А. Сафьян

31067. **Замечания к статье Галляса «Усовершенствование водного хозяйства в производстве папиросной бумаги».** Витковский (Uwagi do artykułu inż. W. Gallasa «Usprawnienie gospodarki wodnej działu produkcji bibułek papierosowych. Witkowski Z.), Przegl. papiern., 1956, 12, № 9, 275—276 (польск.)

Для снижения расхода воды при произ-ве папиросной бумаги (Б) на 40% (до 166 *м³* на 1 *кг* Б) автор рекомендует использовать оборотную воду для разбавления массы в массных роллах и после роллов в мешальных бассейнах; осветленную воду подавать в массу, перед ее поступлением на сетку, для пеногашения, для промывки головного вала, в сифонные ящики для отсечки массы по ширине листа. См. РЖХим, 1957, 56112. Е. Гурвич

31068. **Поверхностноактивные материалы в бумажном производстве.** Фулон (Oberflächenaktive Stoffe in der Papier-Industrie. Foulon A.), Österr. Papier-Ztg, 1956, 62, № 6, 11 (нем.)

«Плюрониксы» (П) — группа новых высокомолекулярных поверхностноактивных в-в, изготовляемых конденсацией окиси этилена с гидрофобным основанием, получаемым конденсацией окиси пропилена с пропиленгликолем. П отличаются между собой разной растворимостью в воде; так, напр., «Плюроникс L 62» при т-ре 20° слабо растворим в воде, а «Плюроникс F 68» растворим хорошо. Последний мало гигроскопичен, слабо пенится, очень сильно повышает всасывающую способность бумажного листа при добавлении в кол-ве 0,1% к весу бумаги (Б), увеличивая мягкость Б с сохранением ее сухости на ощупь; применяется при произ-ве крепп-бумаги и других сортов пористой Б, а также спец. сортов Б для пищевой пром-сти. П пригодны в качестве очищающих средств, особенно в комбинации с алкиларилсульфонатами. П оказались очень полезными для очистки сукон бумагоделательной машины, повышая продолжительность службы сукна на 100%. П могут применяться для очистки котельной воды. Г. Брахман

31069. **Растительные камеди и их применение в производстве бумаги.** Бютнер (Pflanzengummi und seine Verwendung in der Papierindustrie. Büttner Martin), Wochenbl. Papierfabr., 1956, 85, № 2, 45—46 (нем.)

Нейтральные полисахариды (НП), получаемые из эндосперма плодов рожкового дерева (Средиземноморский район) и гуарового дерева (штат Техас), обладающие резко выраженными колл. свойствами и имеющие разветвленные молекулы с длинными цепями, находят широкое использование в бумажной и текстильной пром-сти. Применение их для проклейки улучшает физ.-мех. свойства бумаги, снижает расход энергии на размол. По хим. составу НП представляют собой смесь маннозы и галактозы, их часто называют манно-галактановыми клеями. Освещены преимущества применения НП. М. Белецкая

31070. **Термопокрытия для бумаги и картона.** Торричелли (Films termo-collanti per carte e cartoni. Torricelli G.), Ingegneria chimica, 1956, 5, № 2, 9—13 (итал.)

Предложен эффективный термоклей для бумаги и картона состава: смоляная основа (I) — 50 *кг*, битум израильский с т. пл. 130—140° — 50 *кг*, канифоль таллового масла (II) — 50 *кг*, масло V. 2,5 (III) — 5 *кг*, сплавляемые при 150—160°. I получают по рецептуре: II 35% и III 25% нагревают при 110° до полного растворения, добавляют порциями при 130° 20% этилцеллюлозы вязкостью (η) 10 *спуаз* и 20% этилцеллюлозы с η 100 *спуаз*; после 30—40-минутного перемешивания образуется гомог. пластичная I. Т-ра клея при нанесении на картон и бумагу 150—200°. Л. Песин

31071. **Парафины. Часть II. Их характеристика, применение (в бумажной промышленности) и будущность.** Хоккинг (Paraffin waxespart II. Their characteristics, applications and their future. Hocking George H.), Paper. Film and Foil Converter, 1955, 29, № 12, 22—25 (англ.)

О твердых нефтяных парафинах различной степени раффинирования с примесью микрокристаллич. парафинов и спец. добавок и об их применении в произ-ве парафинированной бумаги и картона. Часть I см. РЖХим, 1957, 32711. А. Кузьмина

31072. **Новые крахмальные продукты как связующие в покровных красках.** Бонд, Лукас (New starch products in coating adhesives. Bond Robert W., Lucas Daniel E.), Tappi, 1956, 39, № 10, A158—A160 (англ.)

Лучшими видами крахмальных клеев (КК) являются окисленный крахмал и производные эфиров крахмала, обладающие низкой и стабильной вязкостью и прекрасными пленкообразующими и клеящими свойствами. Они могут быть применяемы в высоких конц-иях (62%) в покрытиях, содержащих мало воды. Сильного снижения вязкости КК достигают конверсией крахмала ферментами. Образующиеся при этом редуцирующие сахара, действуя как пластификаторы,

сообщают гибкость и эластичность покровному слою и одновременно служат мерой деградации крахмала. Лучший продукт должен иметь низкую вязкость и малый процент редуцирующих сахаров. Хорошие адгезивные свойства имеют белые декстрины, получаемые в присутствии точно дозируемой к-ты при тщательном контроле за режимом нагревания, обладающие низкой вязкостью, с малым содержанием редуцирующих сахаров. С. Иванов

31073. **О сухих клеящих гуммированных покрытиях. Якштедт** (Über Selbstklebegummierungen. Jackstädt Werner), Allgem. Papier-Rundschau, 1956, № 16, 876—880 (нем.)

В состав клеящей композиции (К) входит природный каучук с добавлением в-в, замедляющих его старение. Бумага, на которую наносятся К, должна обладать нейтр. р-цией. Процесс, при котором сохраняющую клейкость массу наносят на одну поверхность, не подвергая другую поверхность какой-либо обработке, используют при изготовлении бандеролей, этикеток, упаковочного материала, защитных покрытий для металла, стекла, пластмасс, тканей. Клеящий состав наносят на гладкие поверхности бумаги, целлофана, ацетатных пленок и т. д. При хранении гуммированного материала в рулонах применяют прокладки из тонкой фольги или спец. изготовленной бумаги, удаляемые перед употреблением. Н. Рудакова

31074. **Из практики ручного производства картона: сушильные установки и их работа. Небель** (Aus der Praxis der Handpappen-Erzeugung: Trockenanlagen und ihr Betrieb. Nebel Fritz), Wochenbl. Papierfabr., 1956, 84, № 16, 639—643 (нем.)

Рассмотрены различные методы сушки картона, в частности, вопрос о возможности увеличения эффективности сушки применением более высокой т-ры нагревания и скорости потока горячего воздуха. Г. Брахман

31075. **Влияние физической формы сырья (при производстве картона). Кинг, Шварц** (The effect of physical form of raw material — 1. King F. W., Schwarz H.), Timber Technol., 1957, **65**, № 2219, 473—474 (англ.)

Физическая форма сырья, принятого в произ-ве волокнистого картона, будь то нефибриллированная древесина или целлюлозная масса, оказывает глубокое влияние на качество конечного продукта. На основе законченных работ Оттавской лаборатории лесопереработки в настоящей статье рассмотрено влияние физич. формы сырья при варке целлюлозы, предварительной перед очисткой обработке и в процессе очистки. Г. Брахман

31076. **Первая фабрика, вырабатывающая изоляционный картон для канадской Johns-Monsille C° в северном заливе озера Онтарио. Прайс** (First insulating board mill for Ontario, Canadian Johns-Manville at North Bay. Price Fred A.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1957, **58**, № 11, 124—127 (англ.)

Фабрика вырабатывает изоляционный картон (К) из 75% тополевой и 25% смешанной мягкой древесины. Окоренную древесину перед дефибрированием пропитывают слабым р-ром щелочи при т-ре 88—93°. Отсортированную древесную массу смешивают с проклеивающим в-вом и квасцами и формуют на машине Оливера с шириной сетки 4,35 *м*, диам. 3,65 *м*. Полотно К прессуют, пропуская через 4 ролла диам. ~ 0,8 *м*. К с содержанием сухих в-в 35% разрезают и роликовым конвейером передают в сушильную часть, где высушивают до влажности 3%. Проходя через увлажняющие валы, К приобретает влажность **~7%**. А. Сафьян

31077. **Применение резольной крезолоформальдегидной смолы в промышленности волокнистых плит. Леман** (Die Anwendung des Resol-Kresolharzes in der Faserplatten-industrie. Lehmann Manfred), Holzindustrie, 1957, **10**, № 2, 54—56 (нем.)

Микроскопическими наблюдениями установлено, что синтетич. смола (I) под действием разб. H_2SO_4 осаждается в виде скоплений отдельных частиц, но не покрывает волокна сплошной пленкой. Интенсивное перемешивание и поддержание pH при осаждении в пределах 4,0—4,5 приводит к колич. осаждению I (наилучшие результаты получают при размере частиц равном половине ширины волокна), при этом предотвращается попадание фенолов в сточные воды. I берут в кол-ве 3 вес.% от волокна. Описана установка для автоматич. приготовления и дозирования р-ров к-ты и смолы, обеспечивающая в заводском произ-ве оптимальные условия для внесения I, их колич. осаждения и равномерного распределения в массе. Н. Рудакова

31078. **Автоматическая упаковка ленточным картоном. Меткаф** (Automatic tape sealing of cartons. Metcalfe Lyne S.), Spirits, 1956, **23**, № 6, 24, 26 (англ.)

Описание и фотоснимок новой компактной машины для упаковки ленточным картоном. Г. Брахман

31079. **Автоматическая регулировка веса 1 *м*² бумаги помощью β-лучей. Фибигер, Бош** (Regolazione automatica della grammatura della carta a mezzo di raggi Beta. Fibiger Harald, Bosch Julius), Ind. carta, 1956, **10**, № 10, 114—120 (итал.)

β-лучи задерживаются бумагой в зависимости от ее толщины, что фиксируется ионизационной камерой и передается на регистрирующий прибор. Точность измерений составляет ±1 *г/м²*. Принцип измерения использован для устройства прибора, автоматически регулирующего толщину отливаемой на машине бумаги. Для облучения используют Tl^{204}. Описано устройство для автоматич. регулирования толщины бумаги и даны графики, показывающие степень точности автоматич. регулирования. Высказаны соображения о возможности усовершенствования автоматич. аппаратуры в направлении уменьшения инертности ее реагирования на импульсы. М. Нагорский

31080. **Использование метода графического вычерчивания для определения степени шероховатости поверхности бумаги. Ивасаки**: Тюо кэйрё хококу, Rept. Centr. Inspect Inst. Weights and Measures, Tokyo, 1956, 5, № 1, 28—35 (японск.; рез. англ.)

Для более точного определения степени шероховатости бумаги испытан с положительным результатом метод графич. вычерчивания, применяемый к определению шероховатости металлич. поверхностей. Описаны метод, схема прибора и результаты исследования. Ошибка определения по данному методу составляет < 0,3 μ для бумаги с наиболее ровным поверхносным покрытием при силе прижатия иглы к поверхности бумаги < 0,2 *г*. Экспериментально полученные диаграммы и приложенные таблицы подтверждают бóльшую точность метода по сравнению с определением на аппарате Бекка. М. Белецкая

31081. **Сопротивление излому бумаги. Кёлер** (Om vikningshållfastheten hos papper. Köhler Sigurd. Medd. Statens provningsanstalt, 1953, № 110, 31 s.) (шведск.; рез. англ.)

Исследован процесс разрушения бумаги (Б) различных сортов при определении сопротивления излому на приборе Кёлера — Молина и рассмотрено влияние на этот процесс ряда факторов: радиуса закругления пластинок, вокруг которых огибается Б, угла изгиба Б, величины растягивающей нагрузки на концы полоски исследуемой Б, растяжимости и отношения этой нагрузки к разрывной нагрузке Б до испытания, толщины Б, ее сорта и направления, по

которому вырезана полоска. При сравнении различных бумаг предложено испытывать в них остаточное сопротивление разрыву после 1000 двойных перегибов при нагрузке в 5% от нагрузки, соответствующей разрывному усилию для бумаги, не подвергавшейся испытанию на излом. М. Нагорский

31082. **Разработка методов испытания гофрированного картона.** Вольф (Gedanken und Untersuchungen zur Entwicklung eines werkstoffgerechten Prüfverfahrens für Wellpappe. Wolff Herbert), Verpackungsrundschau, 1956, 7, № 7, 374—382 (нем.)

Описаны аппаратура и методы испытания, разрабатываемые для определения качества гофрированного картона (ГК). Испытания сопротивления продавливанию (методы Шоппер-Далена и Мюллена), плоскому раздавливанию, прокалыванию, раздавливанию, внутренней нагрузке и др.— для картона (К) с весом 1 $м^2$ 80, 130, 180 и 235 *г* показали, что для изготовления ГК могут быть использованы только К двух последних плотностей. Испытания проводили на 3- и 5-слойном ГК. Результаты представлены диаграммами.

М. Белецкая

31083 П. **Способ получения сильно нагретой варочной кислоты для варки сульфитной целлюлозы.** Русенблад (Sätt vid framställning av högt förvärmd koksyra för sulfitcellulosakokning. Rosenblad C. F.) [AB Rosenblads Patenter.]. Шведск. пат. 150977, 2.08.55

Сильно нагретую к-ту с большим содержанием SO_2 получают путем использования тепла газов (Г) и паров (П), отдаваемых содержимым варочного котла. При этом в варочную к-ту делают сдувки Г в кол-ве, приближающемся к нужному содержанию SO_2, соответствующему, как минимум, тому, которое получается в к-те при контакте с этими Г при охлаждении; обогащенную газами к-ту нагревают под давлением, используя как охлаждающую среду для непрямого охлаждения вводимых Г и П. Способ характеризуется тем, что все виды Г и П, сдуваемых из котла при разных давлениях во время и после варки, а также и те Г, которые путем самоиспарения выделяются из отработанного щелока при опоражнивании котла, при разных т-рах и давлениях вводят в к-ту, охлаждая их в единой системе, служащей для охлаждения Г и нагревания к-ты; обогащенную Г к-ту приводят к таким условиям, что она по преимуществу непрерывным потоком протекает через указанную холодильно-нагревательную систему, в которой происходит выравнивание т-ры, кроме того поток к-ты получает тепло, так или иначе колеблющегося уровня, также и от другой нагревательной среды; тепло передаваемое потоку к-ты Г и П и (или) другой нагревательной средой, все время подогревает поток к-ты до заданной приближенно постоянной т-ры, при которой варочная к-та должна поступать в варочный котел; с такой т-рой поток к-ты поступает в буферную цистерну, находящуюся под давлением и в ней аккумулируется; в котел закачивают эту аккумулированную к-ту непосредственно из цистерны, в которой должен быть обеспечен соответствующий запас емкости.

М. Нагорский

31084 П. **Способ получения целлюлозной массы из волокнистого растительного материала.** Росс, Харт, Страпп, Масс (Sätt vid framställning av cellulosamassa ur fibröst växtmaterial. Ross J. H., Hart J. S., Strapp R. K., Maass O.) [Pulp and Paper Research Institute of Canada]. Швед. пат. 154056, 10.04.56

Растительное сырье (РС) в размельченном состоянии вводят в аппарат (А), находящийся под давлением, и пропитывают варочной жидкостью (ВЖ). До пропитки варочной жидкостью РС обрабатывают водяным паром для вытеснения воздуха из межклетных капиллярных пространств. По достижении давления, превышающего атмосферное, ввод пара прекращают и смесь пара и воздуха из А быстро выпускают, принимая меры против проникновения в него воздуха извне. Давление в А опускают до остаточного давления, которое составляет половину достигнутого в конце пропаривания. При пропаривании давление может достигать 3,5 *кГ/см*². РС можно пропитывать ВЖ с т-рой ниже требующейся для р-ции сепарирования волокон. Кол-во ВЖ должно быть достаточно для полной пропитки РС. Во время пропаривания до того, как будет достигнута т-ра, необходимая для сепарирования волокон, в А должно быть осуществлено гидростатич. давление, достаточное для того, чтобы ВЖ проникла в межклетные пространства РС. После пропитывания значительную часть ВЖ спускают, после чего начинают собственно варку. Предварительную обработку РС паром до его пропитки рекомендуется делать несколько раз.

Пример 1. Во время загрузки щепой (Щ), в нижнюю часть котла быстрым потоком вводят пар, но не настолько сильным, чтобы он прорывался сквозь щепу. После загрузки Щ верхнюю крышку котла закрывают, но оставляют открытым вентиль в верхней горловине. Впуск пара продолжают до достижения в А т-ры 100°, закрывают вентиль на верхней горловине и продолжают впуск пара, пока давление в А не поднимется до 1,4 *кГ/см*². Затем впуск пара прекращают, а вентили в верхней горловине и в нижнем конусе открывают, и давление в А быстро снижают до 0,7 *кГ/см*². Затем в А закачивают ВЖ до полного его заполнения и через верхний вентиль в котел дают пар для повышения давления до 7 *кГ/см*². Кол-во ВЖ в А уменьшают до заданного уровня путем спуска его в кислотную цистерну, а в А пускают пар и т-ру поднимают до 120° в течение 45 мин.; выдерживают при указанной т-ре в течение 2 час. Общая длительность процесса $\sim 3^1/_2$ час. При крафт-варке применяют щелок с 30% сульфидности и 16,5% активной щелочи. Пример 2. Пропаривание Щ согласно примеру 1, повторяют 4 раза. Затем в А закачивают ВЖ в кол-ве, достаточном для покрытия всей Щ, и дают пар до достижения давл. 7 *кГ/см*² и т-ры, лежащей ниже той, которая нужна для процесса сепарирования волокна. Затем из А спускают достаточное кол-во ВЖ, чтобы отношение ВЖ к древесине в А составило от 2,3 до 1. После этого содержимое котла за 15 мин. доводят до 135° и выдерживают при указанной т-ре $2^1/_2$ часа. Приложена схема А.

М. Нагорский

31085 П. **Способ и устройство для обработки целлюлозосодержащей волокнистой массы** (Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung eines zellulosehaltigen Faserbreis.) [SIS Soc. d'Investissements Collectifs]. Швейц. пат. 302923, 17.01.55 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 27, 6424 (нем.)]

Описан способ смешения волокнистой массы с отбеливающими реагентами. Массу продувают воздухом до разделения на отдельные волоконца в смеси с отбеливающим р-ром, после чего пропускают между растирающими дисками и удаляют из зоны. Способ пригоден для волокнистой массы с содержанием сухих в-в 30—90%.

Г. Смирнова

31086 П. **Метод получения четвертичных производных целлюлозы.** Фрочер, Шидевиц (Verfahren zur Herstellung von quaternären Cellulosederivaten. Frotscher Herbert, Schiedewitz Herbert). Пат. ГДР 12291, 29.10.56

Четвертичные производные целлюлозы (I) получают взаимодействием эфиров I и ароматич. сульфо-

33*

новых к-т с алифатич. или гетероциклич. четвертичными основаниями; при этом эфиры I, растворимые в хлороформе, переходят в водорастворимые катионоактивные соединения. Напр., 32 ч. щел. I, содержащей 25% I, вносят в р-р, состоящий из 50 ч. *n*-толуолсульфохлорида (II) и 250 ч. CCl_4. Смесь перемешивают в течение 15 час. при ~20°. Затем р-ритель, содержащий некоторое кол-во непрореагировавшего II, отфильтровывают. Осадок, содержащий продукт р-ции, последовательно экстрагируют водой, CCl_4 (для удаления II) и $CHCl_3$. После отгонки $CHCl_3$ получают технич. тозиловый эфир I с содержанием S 15,48%. 62,4 ч. тозилового эфира I с 300 ч. пиридина нагревают в течение 2 час. до 80°. Через 1—2 часа образуется красно-бурый р-р. После отгонки избытка пиридина в вакууме или с водяным паром получают водорастворимый катионоактивный продукт — пиридинтолуолсульфонат I. В другом примере 32 ч. щел. I, содержащей 25% I, вносят в р-р, состоящий из 30 ч. II и 200 ч. $CHCl_3$. Смесь перемешивают в течение 5 час. при т-ре кипения $CHCl_3$ и затем в течение 10 час. при ~ 20°. После отгонки р-рителя осадок экстрагируют последовательно водой, CCl_4 и $CHCl_3$. Получают технич. тозиловый эфир I, содержащий 15,84% S. 30 ч. тозилового эфира I нагревают в течение 2 час. с 150 ч. смеси β- и γ-пиколина. Образуется красновато-коричневая жидкость, растворимая в воде. После отгонки избытка пиколина получают коричневую пасту, растворимую в воде, обладающую катионоактивными свойствами.

С. Зеликман

31087 П. Регенерация отработанных аммониевых сульфитных щелоков. Фелпс (Treatment of waste ammonium sulfite pulping liquors. Phelps Maurice W.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Пат. США 2739039, 20.03.56

Для регенерации NH_3 и SO_2 отработанные аммониевые сульфитные щелока (ОЩ) концентрируют до содержания сухого в-ва 50—80 вес.% и диспергируют сгущенную жидкость в 1-й зоне (I) обработки, в которой поддерживают окислительную атмосферу с помощью газообразных продуктов сгорания (Г), смешанных с воздухом и поступающих из описанной ниже зоны сгорания (ЗС). I является верхней частью вертикальной камеры, свободной от металлич. частей, в которую Г поступают из нижней части ЗС с т-рой 980—1200°; горячий конц. ОЩ вводят в распыленном состоянии в 1-ю зону вверх на высоту ~1,2 *м*, падающие в ЗС частицы (время падения в 1-ой зоне ≥1 сек.) охлаждают поднимающиеся из ЗС Г до 315—815°, сами нагреваются до 315—760°, обезвоживаются и частично разлагаются с выделением NH_3 и паров воды; падая в ЗС частицы полностью сгорают, оставляя небольшое кол-во золы; конц. ОЩ подают в 1-ю зону в конц-иях и со скоростью, обеспечивающей самосгорание; воздух в ЗС подают в кол-ве, достаточном для полного сгорания С, Н и S в CO_2, H_2O и SO_2. Присутствие водяного пара в Г предохраняет от разложения образующий NH_3, а высокая т-ра ЗС препятствует образованию SO_3. Отходящие из камеры Г должны быть охлаждены не более чем через 10 сек. после образования NH_3. После варки целлюлозную массу промывают рядом промывных вод (ПВ), повышая конц-ию сухих в-в в ПВ (кроме первой ПВ) повторным использованием ПВ для промывания. Первую ПВ, содержащую ОЩ, концентрируют до содержания сухого в-ва 12—20 вес.%, используя тепло отходящих из 1-й зоны камеры Г, причем из первой ПВ удаляют свободную и непрочно связанную SO_2, после чего продолжают концентрировать до содержания сухого в-ва 50—80%. Часть получаемого при этом конденсата, содержащего NH_3, применяют в качестве последней ПВ. Выделившиеся из камеры и охлажд. газы поглощают р-ром $(NH_4)_2SO_3$, частично содержащим последнюю ПВ. Патентуемый способ позволяет полностью регенерировать ОЩ. Приложена схема.

Ю. Вендельштейн

31088 П. Способ получения сероводорода из отработанных содержащих сульфиды натронных щелоков при производстве целлюлозы. Манбро (Sätt vid utvinning av svavelväte ur sulfidhaltiga sodalutar i samband med cellulosafabrikation. Mannbro N. V.) [Hellefors Bruks AB]. Шведск. пат. 151066, 9.08.55

Патентуется способ получения H_2S из содержащих Na_2S отработанных натронных щелоков, получаемых при регенерации отработанных щелоков от варки целлюлозы, по которому смесь газов, содержащую главным образом N_2 и CO_2 (напр., дымовые газы от печей для сжигания щелоков, или отходящие газы от известковых печей), заставляют реагировать с натронным щелоком. При этом CO_2 взаимодействует с Na_2S, образуя H_2S; последний выделяют отдельно от N_2. Содержащую CO_2 газовую смесь вводят противотоком в поглотительную башню (Б), из которой CO_2 улетает практически свободной от H_2S, а подкисленный CO_2 р-р отбирают внизу Б и из этого р-ра может быть выделен H_2S. Способ характеризуется тем, что колич. соотношение компонентов в газовой смеси регулируют так, чтобы в нижней части Б щел. р-р поглотил столько кислой составляющей (CO_2), сколько требуется для того, чтобы не переступить pH ~9,5; при этом освобождается H_2S, частью в виде свободного газа подымающийся вверх в зону, в которой при pH несколько более высоком, чем 9,5, CO_2 поглощается, а H_2S не выделяется; из остающейся смеси N_2 и H_2S в следующей, лежащей выше зоне — H_2S отделяют от газа поглощением свежим щел. р-ром, который еще не соприкасался с CO_2; в этой последней зоне конц-ия сульфидной серы делается большей, чем в подводимом и отводимом вниз щелоке, который при последующем поступлении в нижнюю часть башни, подкисляется током CO_2 до появления свободного растворимого H_2S, который вместе с H_2S, образующимся при разложении $NaSH_2$ может быть выделен известными способами, напр., обработанный CO_2 щелок нагревают и подвергают действию вакуума, или если башня работает под давлением, щелок переводят с меньшим, чем в башне, давлением.

М. Нагорский

31089 П. Получение ванилина из лигнина, производных лигнина и лигнинсодержащего материала. Фрёйденберг, Лауч, Бренек (Verfahren zur Gewinnung von Vanillin aus Lignin bzw. Ligninderivaten oder ligninhaltigem Material. Freudenberg Karl, Lautsch Willy, Brenek Johannes) [Zellstofffabrik Waldhof]. Пат. ФРГ 947365, 16.08.56

Для получения ванилина (I) нагревают до 107—140° лигнин (Л), производные Л или Л-содержащий материал, напр. отработанный щелок (Щ), с водн. щелочью при воздействии свободного O_2 под давлением или без давления, но с прибавлением соли, повышающей т-ру кипения, в отсутствие в-в, переносящих кислород. При использовании сульфитных Щ как сырья, их нагревают до 110°, под давлением, применяя или кислород, или воздух. Прибавлением повышающих т-ру кипения солей (NaCl, Na_2SO_4) повышается выход I. Примеры. 1. 1 *кг* древесной муки смешивают в автоклаве с 10 *л*, 2 н. щелочи, нагнетают кислород и нагревают смесь при перемешивании в течение 2 час. до 120°. Осадок отделяют, р-р насыщают углекислотой до полного превращения едкой щелочи в бикарбонат; I экстрагируют бензолом или эфиром. После отгонки р-рителя получают 28,5 *г* сырого I, содержащего 85% чистого I, что составляет выход 9,6% к Л исходного материала. 2. 1 *л* отработанного

сульфитного Щ доводят прибавлением KOH до 2 н. содержания щелочи и насыщают NaCl. Смесь кипятят с обратным холодильником в течение 12 час. при пропускании тонкораспыленного O_2. Выход I 4—5 *г*, или соответственно 6,8—7,3% от Л, содержащегося в Щ.

Е. Зиллер

31090 П. **Способ и оборудование для регенерации тепла и химических веществ из отработанных щелоков при производстве целлюлозы или из барды мелассы.** Парен (Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung von Wärme und zur Rückgewinnung von Chemikalien aus Ablaugen, insbesondere aus Zellstoffablaugen oder Melasseschlempen. Parén Per) [Jönköpings Mekaniska Werkstads Aktiebolag]. Пат. ФРГ 945127, 28.06.56

Предложены 2 модификации способа сжигания отработанных щелоков (ОЩ) или барды. 1. В нижнюю часть топки парового котла (Т) с помощью пара или сжатого воздуха вбрызгивают через качающееся с помощью особого механич. приспособления сопло ОЩ или барду, предварительно упаренные до конц-ии сухого в-ва 55—56% или неупаренные с добавлением к ним нефти или другого горючего. Вершина кривой траектории частиц ОЩ, вводимых через сопло, находится в верхней части Т; за время движения в пространстве топки частицы ОЩ обезвоживаются и сгорают в нижней части Т, образуя на дне Т плав хим. в-в, который периодически выгружают. 2. Одна из внутренних стенок нижней части Т (примерно на уровне отверстия сопла) представляет собой наклонную плоскость (НП), на поверхность которой падают мелкие частицы, которые, накапливаясь, падают на дно Т, где сгорают и плавятся; под НП стенка Т выгнута таким образом, что восходящие топочные газы омывают НП. В обоих вариантах сгоревший и сплавленный материал оседает на дно Т в виде раздробленных частиц. Стенки Т выстилают чугунными плитами для защиты труб от осадка. Патентуемый способ почти полностью устраняет потери за счет выноса частиц газами в дымогарную трубу. Приложены 3 схемы.

Ю. Вендельштейн

31091 П. **Фильтрация бумажной массы на барабанном фильтре** (Verfahren und Vorrichtung zum Abtrennen von Feststoffen aus diese enthaltenden Suspensionen in Flüssigkeit mittels Trommelfiltern) [Cellulosefabrik Attisholz Akt.-Ges. vorm. Dr. B. Sieber]. Швейц. пат. 295691, 16.03.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 21, 15238 (англ.)]

Волокна целлюлозы отделяют от жидкости путем распыления и фильтрации массы в верхней части медленно вращающегося цилиндрич. сита. Удаление с сита отделенных волокон происходит в его нижней части; при этом ячейки сита не забиваются и скорость фильтрации не уменьшается. При фильтрации массы с большим диапазоном размера частиц применяют аналогичный аппарат с тремя концентрич. цилиндрич. ситами с различной величиной меш, вращающимися на общей оси.

В. Реутский

31092 П. **Усовершенствования в производстве бумаги** (Perfectionnements à la fabrication du papier) [Bowaters Development and Research Ltd]. Франц. пат. 1111869, 6.03.56

Для предупреждения образования в бумаге пузырьков воздуха распыляют смесь в-ва (I), препятствующего образованию пены, с большим кол-вом воды на бумажное полотно при его формовании. I является продуктом конденсации 1 моля жирной оксикислоты, напр. рицинолеиновой к-ты, с 2—5 молями окиси этилена (II); в качестве I применяют также октиловый спирт, парафиновое масло, сульфированные жиры и масла, напр. сульфированное касторовое масло, соевое масло и различные производные силикона. I легко эмульгируется в воде без добавления эмульгатора; применяемая конц-ия I < 1 вес.% (0,05—0,3%) при расходе ~ 45 *г* I на 1 *т* бумаги. Эмульсию I в воде с помощью особого распыляющего приспособления и сжатого воздуха распыляют поперек бумажного полотна и в шахматном порядке по отношению к транспортеру в месте, где прекращается действие регулятора толщины полотна. Описана технология обработки I и приложены 4 схемы распыляющей установки.

Ю. Вендельштейн

31093 П. **Проклейка бумаги и картона.** Альсфельд (Leimung von Papier und Pappe. Alsfeld Max) [Henkel & Cie. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 943735, 1.06.56

Получаемые окислением парафина, напр. синтезом по методу Фишера из CO и H_2, мылообразующие жирные к-ты первого погона (ЖКI) могут быть использованы как материал для проклейки бумаги и картона, если в ходе окисления парафина будут отходить ЖКI с 6—10 атомами С и если их применять в виде Al-соли. Целесообразно задавать эти продукты в бумажную массу в виде Na-соли, а затем после перемешивания вводить р-р $Al_2(SO_4)_3$. Пример. В ролл помещают ~ 120 вес. ч. макулатуры, измельченной на бегунах, доливают воду до конц-ии сухих в-в 6% и хорошо размешивают. Затем к массе добавляют 3,6 вес. ч. нарезанной в стружку Na-соли ЖКI с 6—9 атомами С. Через ~ 0,5 часа вводят р-р $Al_2(SO_4)_3$ до pH 4,8 и через некоторое время массу перерабатывают обычным способом в картон, обладающий хорошими механич. и водоотталкивающими свойствами.

С. Иванов

31094 П. **Метод контроля степени адгезии полиэтиленовых покрытий к бумаге** (Method for controlling the degree of adhesion of polyethylene coatings to paper) [Union Carbide & Carbon Corp.]. Англ. пат. 728203, 13.04.55

Адгезия к бумаге (Б) нанесенных опрыскиванием покрытий из полиэтилена, из смеси полиэтилена с парафином, или из микрокристаллич. восков, которые были откаландрированы, улучшается при нагреве до 130—175° в течение не свыше 10 сек. или соответственно до 110—150° в течение не свыше 8 сек. Б с рулона проходит через кроющие валики, наносящие на Б полиэтиленовую пленку, или пленку из полиэтиленово-восковой смеси разбрызгиванием, через фильеру. Покрытая Б проходит по вращающемуся барабану, нагреваемому в пределах 105—195° радиационными нагревателями и далее она проходит через охлаждающие валики к накату. Нагревание Б регулируют изменением скорости движения полотна Б, кол-ва и мощности нагревателей и их расстояния от Б, а также изменением т-ры сушильного цилиндра.

С. Иванов

31095 П. **Производство печатной бумаги.** Мугисима, Ямагиси, Тэрун, Аоги [Нихон суйсо когио кабусики кайся]. Японск. пат. 7005, 30.09.55

Патентуется способ произ-ва мягкой, мало гигроскопичной бумаги для печати. Каолин размешивают в воде и получают отрицательный коллоид. Распускают в воде стеарат аммония и растворяют амид стеариновой к-ты. Р-ры сливают вместе и получают устойчивый коллоидный р-р, который вводят в бумажную массу (в кол-ве 34—40%) в качестве клеящего в-ва. После изготовления бумаги во время ее термич. обработки на роллах стеарат аммония превращается в нерастворимый в воде амид жирной к-ты и плотно закрепляется в бумаге. Пример. В отрицательный коллоид, состоящий из 100 вес. ч. каолинита и 100 вес. ч. воды, добавляют коллоид, состоящий из 5 вес. ч. амида стеариновой к-ты, 1 вес. ч. стеариновой к-ты, 2 вес. ч. 28%-ной аммиачной воды, 100 вес. ч.

воды и 5 вес. ч. казеина, добавляют немного антисептич. в-ва и получают однородный коллоид. Композицию вводят во влажную массу в процессе формования и затем через роллы пропускают бумагу при 120—150° для термич. обработки. А. Фрадкин

31096 П. Метод получения и обработки волокнистого материала. **А ш т о н, М а ш и** (Treated fibrous product and method. A s h t o n W i l l i a m H., M a s c i J o s e p h N.) [Johnson & Johnson]. Пат. США 2766137, 9.10.56

Влагопрочную бумагу изготовляют пропитыванием волокон свободной карбоксиметилцеллюлозой (I), карбоксиэтилцеллюлозой (II) или их соответствующими водорастворимыми солями (натриевыми или аммонийными) (III), с последующим нагреванием материала при 80—175° (в зависимости от скорости машины и примененного полуфабриката) в течение 0,5—3 час. Для нагревания используют горячий воздух, ИК-лучи, пар, нагретые пластины, цилиндры и пр. Оптимальная степень замещения (СЗ) (на 100 глюкозных остатков) I и II составляет $\sim$ 200. Степень полимеризации (СП) I и II, выраженная вязкостью 0,5%-ного р-ра в 0,5 н. р-ре NaOH при 25,5°, от 5,7 до 36 сек. Кол-во вводимых в массу I, II, III можно изменять в широких пределах в зависимости от назначения материала. Получаемый материал с влагопрочностью $\geqslant$ 60% применяют для упаковки пищевых продуктов, для изготовления бумажных сумок, обоев, фильтровальных дисков, цыновок и пр. Приведены примеры модификаций процесса при обработке волокнистой массы I, II, III со СЗ 74—123 и СП 7—36 сек. Пример 1. Фильтровальную бумагу (Б) «ватман № 1», имеющую прочность на разрыв в сухом состоянии 1,82 *кГ* на 1 *см* ширины и во влажном состоянии 0,035 *кГ/см*, обрабатывают 2%-ным р-ром аммонийной соли I, имеющей СЗ 123 и СП, выраженную вязкостью р-ра соли в 0,5 н. р-ре NaOH при 25,5—24,4° сек. Обработанная бумага, содержавшая 6% добавленных сухих в-в по отношению к сухим в-вам Б, высушенная воздухом при 24°, имела прочность на разрыв во влажном состоянии 1,25 *кГ/см*. Часть бумаги была нагрета в течение 2 мин. при 160°. Прочность обработанной теплом Б во влажном состоянии составляла 2,5 *кГ/см*. Пример 2. 2 вес. ч. кислой I (0% нейтр-ции) с СЗ 117 и СП, определяемой указанным в 1-м примере методом, 18,3 сек., были растворены в 10 ч. воды и 4 ч. конц. NH_4OH (с 28,3 вес.% NH_3) и смесь разбавлена до содержания I 2%. Фильтровальная Б ватман № 44 с прочностью в сухом состоянии 1,8 *кГ/см* и во влажном 0,14 *кГ/см* была обработана 2%-ным р-ром I до содержания NH_4-соли I 5,2% к сухим в-вам Б. После высушивания в течение 3 мин. при $\sim$ 145° Б имела прочность на разрыв во влажном состоянии 2,1 *кГ/см*. А. Сафьян

31097. Копировальная бумага, сохраняющая светонепроницаемость в процессе ее использования. П а н к о к е (Im Gebrauch lichtundurchlässig bleibendes Kohlenpapier. P a n k o k e K a r l) [Fa. Günther Wagner]. Пат. ФРГ 952683, 22.11.56

Для получения светонепроницаемой в применении, с контрастирующими в окраске обеими сторонами копировальной бумаги (КБ) между окрашенным слоем КБ и окрашенной в массе в нечерный цвет шелковкой наносят промежуточный слой, содержащий термопластич. синтетич. в-во и сажу, в кол-ве достаточном для сообщения КБ светонепроницаемости. П р и м е р: 15 ч. поливинилацетата растворяют в 25 ч. органич. р-рителя с средней т-рой кипения, прибавляют 10 ч. сажи, растирают, к массе добавляют до 100 ч. спирта, прибавляя одновременно небольшое кол-во растворимого в спирте основного красителя и таннина (последний для закрепления красителя); полученную массу наносят в качестве промежуточного слоя обычными при изготовлении КБ способами, причем отсасывают выделяющиеся на нагретых роллах пары р-рителей; на этот слой обычным способом наносят собственно красящий слой КБ. По желанию оборотную сторону покрывают слоем бесцветного воска. Ю. Вендельштейн

31098 П. Способ физико-химической обработки бумаги и других волокнистых изделий, содержащих целлюлозу. **Г р и н ь я р** (Procédé de traitement physicochimique du papier et autres matières fibreuses renfermant de la cellulose. G r i g n a r d R o g e r). Франц. пат. 1109101, 23.01.56

При изготовлении светочувствительных бумаг (диазотипия) для копирования чертежей и т. п. для устранения пористости бумаги наносят слой более или менее гидрофобных в-в, препятствующих глубокому проникновению сенсибилизирующих в-в и не позволяющих достаточно равномерно покрыть бумагу сенсибилизатором, что отрицательно сказывается на скорости печатания и проявления, а также на плотности и контрастности изображения. Патентуется способ покрытия бумаги и других волокнистых целлюлозных материалов р-рами, суспензиями, дисперсиями или эмульсиями высокополимеров, при котором не образуется на поверхности бумаги непрерывной пленки, что достигается подбором высокополимеров, не склонных к самопроизвольному превращению в сплошную пленку в условиях обработки ими бумаги, отсутствием пластификатора, добавлением к высокополимеру в-в, способных к газообразованию при нагревании или под действием света, и обработкой при т-рах и в течение промежутка времени, недостаточных для образования сплошной пленки. П р и м е р ы: до сенсибилизации бумагу покрывают: а) эмульсией поливинилацетата, содержащей 60% сухого в-ва, не содержащей пластификатора, разбавленной равным объемом 1%-ного водн. р-ра ацетондикарбоновой к-ты и сушат или б) 56%-ной эмульсией поливинилацетата, разбавленной 5-кратным объемом 5%-ного водн. р-ра NH_4HCO_3, и сушат или, в) 30%-ным латексом полистирола, не содержащим пластификатора, нагревают при 80—100° и сушат. Во всех описанных случаях значительно повышается скорость печатания и проявления, плотность и контрастность изображения. Кроме указанных выше полимеров можно применять природный каучук, полихлорвинил, поливиниловый спирт, полиакрилнитрилы, полиметакрилаты, хлоропрен, политетрафторэтилен, силиконы, крахмал, декстрин, желатину, альгинаты, карбоксиметилцеллюлозу и др. Ю. Вендельштейн

31099 П. Улучшение цвета неклееной пористой бумаги. **Х а т ч и н с** (Color improvement of unsized porous paper. H u t c h i n s M a r s d e n C l a i r) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2730446, 10.01.56

Метод улучшения цветостойкости и увеличения удерживания красителей при произ-ве цветных бумаг заключается в добавлении в бумажную массу красителей и синтетич. смол (перед формованием бумаги), в следующих комбинациях: 1. Пигмент + + катионная смола в кол-ве 0,13—10% (к весу волокна). 2. Кислотный краситель + катионная смола 0,13—10%. 3. Пигмент + катионная мочевиноформальдегидная смола 0,25—5%. 4. Кислотный краситель + катионная, мочевиноформальдегидная смола 0,25—5%. 5. Пигмент + катионная меламиноформальдегидная смола 0,25—5%. 6. Кислотный краситель + катионная меламиноформальдегидная смола 0,25—5%. М. Белецкая

31100 П. Способ изготовления водоустойчивой бумаги посредством нанесения покрытия из окисленного битума. **Н а к а н и с и** [Асахи Какоси Кабусики Кайся]. Японск. пат. 225, 22.01.55

На бумагу наносят с обеих сторон покрытие, в частности из окисленного битума, пропусканием через ванну. Поверх покрытия помещают слои бумаги и все вместе прессуют пропусканием через роллы. Полученная бумага отличается водоустойчивостью.

Ким Хван

31101 П. **Клеящий материал и способ его получения** (Produit adhésif et procédé pour son obtention) [Institute of Paper Chemistry]. Франц. пат. 1111560, 1.03.56

Для склеивания бумажного полотна при удалении его дефектных частей во время перематывания с рулонов на бобины печатных машин патентуется применение пленок (П), плавящихся при т-рах $< 175°$ и выдерживающих кратковременное нагревание при т-рах $> 175°$, состоящих из поливинилацетата (ПВА), с примесью 5—20% от его веса пластификатора, и получаемых высушиванием слоя водн. дисперсии указанной смеси. В качестве пластификатора применяют дибутилфталат (I), монокрезилдифенилфосфат или триэтиленгликольди-2-этилбутират (II), и ПВА с мол. в. 100 000—150 000; смесь может содержать небольшое кол-во поперечно сшитого мономера. Между двумя наложенными друг на друга краями бумаги (Б) прокладывают П и нагревают до ее плавления. П р и м е р ы: а) ПВА с мол. в. $\sim$125 000 диспергируют в воде (50 вес.% ПВА и 50% воды), к полученной дисперсии добавляют 4 вес.% II, размешивают до полной гомогенизации, и отливают на стеклянной пластинке П толщиной 75 μ, которую сушат при окружающей т-ре до влажности 5% и разрезают на полоски шириной $\sim$12,5 *мм*. Полоски помещают между двумя краями склеиваемой Б (стопа 500 листов размером 63,5 × × 96,5 *см* весит 22,7 *кг*) и проглаживают утюгом при т-ре $\sim$ 162° поперек Б; получаемый гладкий, свободный от складок шов выдерживает необходимое испытание в печатной машине; б) аналогично получают полоски П из водн. дисперсии (с содержанием 55% твердых в-в) ПВА (мол. в. 10 000) полимеризованного с метилметакрилатом (до полимеризации в состоянии поперечно сшитого мономера), с содержанием ПВА 97% от веса полимера; в качестве пластификатора к дисперсии прибавляют 5 вес. ч. I и отливают из нее на металлич. полированной поверхности П толщиной 75 μ, качества которой при склеивании совпадают с таковыми примера (а).

Ю. Вендельштейн

31102 П. **Процесс непрерывной окраски бумаги с одновременным увеличением ее прочности.** Р е (Procédé pour colorier en continu du papier tout en augmentant sa solidité. R a y G.). Франц. пат. 1103735, 7.11.55 [Teintex., 1956, **21**, № 7, 587 (франц.)]

Патентуется непрерывный процесс пропитки бумажного полотна для окраски и одновременного повышения механич. прочности бумаги. При раскатке на вальцах бумажное полотно (П) попадает в аппретурнопрокатный станок, где нижний вал частично погружен в ванну с р-ром пластифицирующих смол и других компонентов. Удаление избытка жидкости и регулирование пропитки осуществляет скребок. Обработанное П поступает во второй аппретурнопрокатный станок, в котором на верхний вал равномерно наносят красящий состав при помощи ряда небольших валиков одинакового диаметра, вращающихся с разной скоростью. При выходе из станка бумажное П попадает в сушилку с нагреваемыми цилиндрами, вентиляционными вытяжными установками или подвергается облучению ИК-радиацией.

Н. Рудакова

31103 П. **Печатные плиты и способы их получения** (Printing plates and methods of making same) [Addressograph-Multigraph Corp.]. Англ. пат. 724907, 23.02.55

Патентуются гибкие плиты для плоской печати с нанесенной на них Na-сульфатцеллюлозой (I), которой придана нерастворимость, в качестве носителя изображения и удерживающей влагу печатной поверхности. Сообщение нерастворимости осуществляют с помощью труднолетучих альдегидов, напр. глиоксаля, паральдегида или параформальдегида. Напр. 2,6 *г* глиоксаля прибавляют к 97,4 *г* воды, нагретой до 50°, и размешивают с 2,6 *г* I. Полученным р-ром покрывают непроклеенную бумагу, сушат на воздухе, нагревают до 70°, охлаждают и наносят изображение. Можно применять наполнители, напр. $Al(OH)_3$, TiO_2, SiO_2, осажденный $CaCO_3$, каолин и др.

Ю. Вендельштейн

31104 П. **Стереотипные матрицы.** Э й к м е й е р (Stereotype mat. E i c h m e i e r R u s s e l l R.) [Burgess Cellulose Co.]. Пат. США 2739068, 20.03.56

Патентуются стереотипные матрицы (СМ), получаемые свойлачиванием смеси целлюлозных волокон и измельченного наполнителя — синтетич. силиката щел.-зем. металла, напр. Ba, Ca, Mg или Sr, с уд. поверхностью (УП) не менее 10 *м²/г* (определяемой методом поглощения N_2 при низкой т-ре), с аморфным состоянием (АС) частиц (по дифракционной рентгенограмме), полученного осаждением растворенной в воде соли щел.-зем. металла р-ром силиката щел. металла, высушиванием и размолом, и взятого в кол-ве 10—25% от веса СМ. Получаемые СМ однородны по всей толщине, обладают высокой степенью пластичности во влажном состоянии (10—50% влажности на общий вес СМ) и отсутствием прилипания поверхности при формовке и отливке. П р и м е р ы: (в вес. ч.) к р-ру 8 ч. $CaCl_2$ в 235 ч. воды медленно прибавляют р-р 7,3 ч. силиката Na состава 1 $Na_2O \cdot 3{,}3\ SiO_2$, нагревают до кипения, образующийся осадок 1 $CaO \cdot \cdot 3{,}3\ SiO_2$ фильтруют, промывают, сушат и размалывают в шаровой мельнице, получая продукт с УП 45,4 *м²/г*, аморфный, который смешивают с водн. суспензией размолотой хвойной α-целлюлозы из расчета 100 ч. (к весу сухих в-в) последней и 23 ч. сухого силиката Ca. Из суспензии обычным способом на машине изготовляют СМ толщиной 0,38—1 *мм* после обработки роллом и сушки. При получении оттиска СМ увлажняют до содержания воды 10—50% (обычно $\sim$ 20%); применяя умеренное давление получают резкое изображение стереотипа с гладкой поверхностью и резко очерченными деталями. Аналогично описанному выше получают с $Ca(OH)_2$ силикат с УП 10,7 *м²/г*; с $1Na_2O \cdot 1SiO_2$ продукт с УП 105 *м²/г*; силикаты с отношением Ca к SiO_2 от 1 : 1 до 1 : 3,75 (в последнем случае VII 54,3 *м³/г*); силикат из $BaCl_2$ и $1Na_2O \cdot 3{,}3SiO_2$ с УП 25,9 *м²/г*; силикат Mg из $MgCl_2$ и $1Na_2O \cdot 3{,}3SiO_2$ с УП 525 *м²/г*; силикат Sr из $SrCl_2$ и $1Na_2O \cdot 3{,}3SiO_2$ с УП 28,2 *м²/г*. Аналогично изготовлены СМ из продажных силикатов Ca и Mg с УП 68,5 *м²/г* и 528 *м²/г*. Все полученные силикаты аморфны.

Ю. Вендельштейн

31105 П. **Способ и устройство для изготовления упаковочного материала.** Х о г (Method and device for fabricating packaging material. H o a g R o d e r i c k W.). Пат. США 2726975, 13.12.55

Предложены способ и конструкция машины для соединения полотна бумаги (Б) и нагретого полотна целлофана (Ц) при изготовлении составного полотна с прозрачной полосой в средней его части. Машина состоит из устройства для размотки и перемещения полотна Б и Ц, ножа для продольного разрезания Б на два полотнища, устройства для регулирования движения и укладки ленты Ц на края бумажных полотен, греющего цилиндра и вальцового пресса для соединения целлофана и бумажных полотен. Дана схема.

С. Иванов

31106 П. **Бумажная лента с клеящим покрытием.** Э д ж е р, Э н г е л (Paper backed adhesive tape.

Eger Laszlo Walter, Engel Sdward William) [Permacel Tape Corp.]. Пат. США 2726967, 13.12.55

Клейкая лента с чувствительным к давлению клеящим покрытием, подложка которой изготовлена из пористой бумаги, имеющей гибкость, толщину и вес такие, как листовая бумага весом стопы из 480 листов размером 61 × 91,4 *см* 2,2 *кг*; образующие внутреннюю ткань бумажные волокна дополнительно связаны полимерными частицами, вводимыми в виде водн. суспензии с конц-ией 30—60% по весу, что соответствует 40—60% к весу внутренней связующей ткани; в основном, это невулканизированные частицы сополимера бутадиена в смеси с 35—70% ненасыщ. стиролов, акрил-нитрилов, изобутилена и метакрилатов; будучи приклеена к какой-нибудь поверхности, лента может быть с нее снята без разрыва, так как указанные выше проклеивающие элементы сообщают ей достаточную прочность на разрыв и изгиб; прочность ленты сохраняется при изменении т-ры в пределах от т-ры замерзания до т-ры кипения воды. Г. Брахман

31107 П. Способ производства картона и получаемое изделие. Селигман, Лэрд (Procédé de fabrication de carton et produit en résultant. Seligman Herman, Laird Joseph Stanley) [Ford (Soc. An. française)]. Франц. пат. 1109364, 25.01.56

Картон, сохраняющий размеры, предназначенный для покрытия тканью или искусств. кожей (для отделки внутренности кузовов и т. п.), получают из бумажной массы (напр., отходов бумажного произ-ва) смешиванием с 10—25% термопластич. смолы с повышенной т-рой плавления (напр., со смолой «Vinsol» — побочным продуктом экстракции древесного дегтя, обработанным щел. или щел.-зем. основаниями для повышения т-ры плавления). pH смеси устанавливают с помощью квасцов в пределах 4,5—5,5, предпочтительно 5, добавляют пигмент, напр. сажу, и немного асфальта, массу наслаивают (в картоноделательной машине) с расчетом на общую толщину готового картона ~ 3 *мм*; влажный лист слегка отжимают и переносят на металлич. сетку с отверстиями петель 2—0,25 *мм*, затем на доски горячего пресса, после прессования листы вместе с сетками сушат насыщ. при 150° паром при давл. 3,5—7 *кГ/см²* до прекращения выделения влаги (~7 мин.). Высушенные листы погружают (в горизонтальном положении) на глубину ~ 60 *см* в воду с т-рой от 80° до т-ры кипения на 2—5 сек. до поглощения 2—6%, предпочтительно ~2,5% воды. Ю. Вендельштейн

31108 П. Состав силикатного клея и метод его применения (при производстве картона). Оликс (Adhesive silicate composition and method of using the same. Olix Donald J.) [Diamond Alkali Co.]. Пат. США 2736678, 28.02.56

Патентуются композиции (К) связующих в-в, содержащих жидкое силикатное стекло (С), для проклеивания листов целлюлозусодержащих материалов, напр., при изготовлении гофрированного картона (ГК). К содержат компоненты, улучшающие водоустойчивость и снижающие способность силикатного С прилипать к нагретой поверхности металла при произ-ве ГК. Установлено, что добавление к силикатному С некоторого кол-ва кислых эфиров крахмала повышает водоустойчивость и снижает его прилипание к металлич. поверхностям. В качестве такого в-ва может служить, напр., гидрофобный эфир замещ. янтарной к-ты и крахмала, имеющий pH 6,5—7,0 и т-ру желатинизации 70°. Соединение нерастворимо в воде и обычных р-рителях, что может затруднить его диспергирование в жидком С. Однако добавлением нагретого до 40° эфира к жидкому силикатному С, содержащему 50% воды, и последующим перемешиванием можно получить клеящий р-р с повышенной водоустойчивостью и пониженным прилипанием к металлу. Кислый эфир крахмала (ЭК) может быть получен действием на крахмал ангидрида замещ. циклич. дикарбоновой к-ты, имеющего структурную ф-лу OCOR(R′)CO, где R — диметилен- или триметиленрадикал, а R′ — гидрофобная замещ. углеводородная, напр. алкил-, алкенил-, аракрил- или аралкенилгруппа, содержащая 1—18 атомов С. R′ может быть присоединен одной межуглеродной связью, как напр., в ангидриде алкенилянтарной к-ты или двумя межуглеродными связями, как, напр., в продукте соединения малеинового ангидрида с метилпентадиеном, или в ангидридах циклопарафиноциклодикарбоновых к-т, напр., ангидриде циклогексан-1,2-дикарбоновых к-т, или может быть присоединен простой или сложной эфирной связью, как, напр., в октилоксиянтарном или капроксиянтарном ангидриде. Все вышеперечисленные в-ва соответствуют классу ангидридов замещ. дикарбоновых к-т, таких как янтарная и глютаровая. Вместо ангидридов органич. к-т можно применять хлориды замещ. дикарбоновых к-т, образующие циклич. ангидриды, напр., хлорид алкенилянтарной к-ты. Крахмал может быть любого происхождения — кукурузный, в том числе восковый, картофельный, рисовый, пшеничный и др., но в нежелатинированной форме (в виде природных крахмальных зерен) и должен оставаться в этой форме в течение всего процесса. Рекомендуемые композиции с жидким С содержат (в вес.%): силикат (с отношением $Na_2O:SiO_2$ 1 : 2,5) 4—50—75, эфир крахмала 2—25, каолин с 80—85% частиц размерами < 2 μ 5—20 и воду до 100 ч. Предпочтителен силикат, содержащий 1 вес. ч. Na_2O на 3,3 вес. ч. SiO_2 и 37,3% твердого в-ва. Добавление сырого сахара, получаемого осахариванием зернового крахмала, или окислов железа в кол-ве 0,5—5% способствует легкому удалению жидкого силиката с нагретой металлич. поверхности при незначительном механич. воздействии. Отличные результаты получают при добавлении к силикатному С синтетич. продукта конденсации мочевины, сахара и формальдегида и окислов железа. Наиболее высокую водоустойчивость и низкое прилипание к нагретому металлу имели композиции, содержащие (в вес.%): силикат 50—75, эфир крахмала 2—25, сахаромочевиноформальдегидную смолу 1—8, каолин 5—20, Fe_2O_3 0,5—10 и воду до 100 ч. А. Бережной

31109 П. Строительный картон. Кавадино, Стабл (Building boards. Cavadino C. G. F., Stable F. E.) [Gyproc Products, Ltd]. Англ. пат. 727468, 6.04.55

Бумажную прокладку алебастрового картона пропитывают водн. р-ром мочевиноформальдегидной смолы, содержащим 40—70% твердого в-ва и смесью из эфира H_2SiO_3 и жидкого хлорированного алифатич. или ароматич. углеводорода (I), напр. *о*-дихлорбензола, хлористого метилена или этилена, дихлор-, трихлор- или тетрахлорэтилена, пентахлорэтана, *м*-дихлорбензола, хлористого бензила или бензаля или бензотрихлорида и их смесей, при отношении эфира к I 2 : 1 или 1 : 1 и отношении р-ра смолы к смеси эфира с I от 6 : 1 до 3 : 1, и нагревают для отверждения смолы. Для придания огнестойкости пропитанный смолой материал опрыскивают насыщ. р-ром NH_4Cl. В примере пропитку проводят смесью указанной смолы и составом из 1 объемн. ч. эфира H_2SiO_4 и 1 объемн. ч. *о*-дихлорбензола, опрыскивают насыщ. р-ром NH_4Cl и отверждают. Ю. Вендельштейн

31110 П. Способ производства древесно-волокнистых плит (Procédé pour la fabrication de panneaux durs

en fibres de bois) [Karlholms Aktiebolag]. Франц. пат. 1108898, 18.01.56

Наслаивают два или более слоев древесной массы (ДМ), отличающихся содержанием волокон, связывающих в-в (СВ) и осаждающих агентов, после чего спрессовывают для получения плиты с соблюдением следующих условий: один или несколько слоев подкисляют сульфатом Fe, а последний, верхний слой — сульфатом Al; последний слой формуют из ДМ, полученной полностью или частично из окоренного дерева или полностью или частично состоящей из механич. ДМ; последний слой не превышает 20% от предшествующих слоев; воду, вытекающую при отжиме верхнего слоя, не смешивают с водами от предыдущих слоев; один или несколько слоев пропитывают СВ (высыхающими маслами, животным клеем, смолами из мочевины, фенолформальдегидными и их смесями); слои, не содержащие СВ, переслаивают таковыми, содержащими СВ; синтетич. смолы применяют в кол-ве 2—10%, предпочтительно 2—5% от веса сухого волокна. Получаемые блестящие с поверхности, красноватые (оттенок можно изменять комбинациями СВ) плиты обладают меньшей степенью набухания и большей прочностью на разрыв, чем изготовляемые обычными способами.

Ю. Вендельштейн

31111 П. Способ изготовления древесно-волокнистых плит. Даймлер, Лоренц (Verfahren zur Herstellung von Holzfaserplatten. Daimler Karl, Lorenz Victor) [Farbwerke Hoechst Akt. Ges. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 941868, 19.04.56

При изготовлении древесно-волокнистых плит (П) и других строительных деталей (напр. труб) применяют в качестве связующих в-в водн. аммиачные р-ры соединений Zn, Cu или Cd с кислородными к-тами P, B или H_2CO_3, в данном случае при участии мышьяковой и хромовой к-т, причем образование связующих осуществляют в процессе изготовления П. Одновременно с патентуемыми связующими можно применять другие известные связующие, а также гидрофобные в-ва, напр. масла, жиры, воск, пек, жирные к-ты, их продукты омыления аммиаком или их эмульсии. При том или ином способе пропитки волокнистого материала (кроме бесполезного поверхностного смазывания) р-ром аммиаката и последующем нагревании комплексные соли превращаются в нерастворимые пленки на поверхности волокон, посредством которых волокна легко склеиваются друг с другом, причем изделие почти теряет способность тлеть или гореть. Примеры: к 1000 ч. 20%-ной суспензии целлюлозы в каландре прибавляют 5% 50%-ной пасты свежеприготовленного фосфата Zn, свободного от посторонних электролитов, полученного из стехиометрич. кол-в H_3PO_4 и ZnO или $Zn(OH)_2$. Смесь пропускают через сито для удаления избытка воды, формуют и обрабатывают в замкнутом пространстве NH_3 или обрызгивают конц. р-ром NH_3; образуется р-р аммиаката, который при последующем высушивании при нагревании превращается в нерастворимый комплекс, обволакивающий и склеивающий друг с другом волокна; H_3PO_4 и $Zn(OH)_2$ можно вводить в волокнистый материал на каландре; образующийся фосфат Zn обволакивает волокна и почти не теряется при отжиме. В других примерах (трудно воспламеняющиеся П) суспензию древесной массы перемешивают с р-ром из 190 ч. 55%-ной пасты $Zn(OH)_2$, 110 вес. ч. $(NH_4)_2HPO_4$ 75 вес. ч. 27%-ного NH_3 и 25 вес. ч. воды или добавляют к Zn-фосфату Cu-борат и жирные к-ты, содержащие 5—12 атомов C, напр. для изготовления плит, устойчивых к высокой влажности воздуха и к заражению плесенями и спорами и применяемых в банях, прачечных и красильнях.

Ю. Вендельштейн

31112 П. Многослойные покрытия для стен. Палм, Палм (Multi-layer wall covering. Palm O., Palm H.) [Palm, Geb.]. Англ. пат. 731914, 15.05.55

Многослойная обшивка стен включает влагопоглощающий внешний слой из волокнистого материала и влагоупорный внутренний слой. Внешний слой способен абсорбировать ⩾30 *г* влаги на 1 *м*² при относительной влажности 80% за счет гигроскопичности и 40 *г* влаги на 1 *м*² за счет капиллярности. Внешним слоем может быть бумага, по свойствам похожая на бюварную бумагу, изготовленная, напр., из малообработанных целлюлозных нитей или шлаковой ваты с небольшим кол-вом целлюлозных нитей. В состав внешнего волокнистого слоя могут быть введены гигроскопичные соли, порошкообразный силикагель, фунгициды или бактерициды. Влагоупорный слой может быть изготовлен в виде тонкого слоя из синтетич. смолы, производного целлюлозы или металлич. листа или получен нанесением пластичного в-ва, напр. синтетич. смолы, на лист волокнистого материала, представляющего собой внешний слой. Влагоупорный слой с тыльной стороны может быть покрыт защитным слоем ткани или бумаги, подобной бумаге внешнего слоя; в этом случае влагоупорный слой может служить связующим между двумя бумажными слоями. Активное клеящее в-во на стенную часть покрытия может быть нанесено либо непосредственно на влагоупорный слой, либо на защитный бумажный слой.

Я. Зельцер

31113 П. Способы предварительной обработки строительных и изолирующих волокнистых материалов, в частности соломы. Гроскопф (Verfahren zur Behandlung von Faserstoffen, insbesondere Halmgewächsen, vor ihrer Verarbeitung zu Bau- oder Isoliermaterial. Groskopf Michael). Пат. ФРГ 937635, 12.01.56

Предлагается способ изготовления волокнистых водостойких материалов (матов или плит из камыша, соломы, конопли и т. п.) без применения гидравлич. цемента, с пропитыванием волокон основным р-ром $Al_2(SO_4)_3$ (I) и эмульсиями битумов или синтетич. смол, напр. поливинилацетата или силиконовых. Основной р-р I получают нейтр-цией I водн. р-ром NaOH или Na_2CO_3 до синей окраски по лакмусу, что предупреждает образование кристаллов $CaSO_4$ при р-ции I с Ca, содержащимся в растительном материале, и способствует благодаря понижению поверхностного натяжения более глубокому проникновению отдельных компонентов эмульсий в капилляры волокон. Вместо основного р-ра I можно применять растворимое стекло, к р-ру которого добавляют 5%-ный р-р AlF_3. Пропитывание обоими компонентами можно применять раздельно и последовательно. В состав пропитывающей композиции можно вводить бактерицидное в-во — пентахлорфенолят Na. Пропитываемые волокна можно смешивать с минер. мукой или термозитом (кислый доменный шлак).

С. Иофе

31114 П. Вдувание сухого крахмала в бумажную массу. Маррон (Blowing drystarch into a papermaking furnish. Marrone John C.). Пат. США 2729561, 3.01.56

Предложены метод и конструкция аппарата (А) для распределения сухих материалов, напр. крахмала (К), в других материалах, напр. в водн. суспензии бумажной массы. А состоит из воздуховода, по которому подается сжатый воздух, расходного воронкообразного сосуда, по которому К под влиянием собственной тяжести ссыпается в разгрузочную камеру, и камеры, куда поступает К и сжатый воздух, всасывающим действием увлекающий К и вдувающий его через распылительную насадку (РН) в бумажную массу непосредственно перед рольным барабаном. На конце РН

имеется контрольное отверстие, позволяющее количественно регулировать дозирование К. Описаны отдельные узлы и детали А и дана схема установки А в массном ролле. С. Иванов

См. также: Целлюлоза 28105, 30995. Определение олигосахаридов 28901. Камедь 28902. Использование прессшпана 30820. Контроль в бум. пром-сти 28359. Дозатор 29074. Очистка сточных вод 29287, 29288. Техника безопасности 29336

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы *К. М. Маркузе, А. И. Матецкий*

31115. **Влияние температуры на физическое и химическое развитие волокон хлопка. Хеслер, Симмонс, Лейн** (The effect of temperature on the physical and chemical development of cotton fiber. Hessler Lyle E., Simmons Carole R., Lane Harry C.), Text. Res. J., 1957, 27, № 5, 412—416 (англ.)

Уменьшение т-ры при произрастании хлопка < 21°, а также > 40° приводит к снижению тонины волокон, прочности, содержания целлюлозы, зрелости, толщины стенок, коэф. полимеризации, кристалличности, правильности и плотности структуры и к повышению способности к окрашиванию. Рассчитаны соответствующие коэф. корреляции. В. Штуцер

31116. **Поверхность волокон хлопка. Часть I. Природные волокна. Часть II. Модифицированные волокна. Трипп, Мур, Роллинс** (The surface of cotton fibers. Part 1. Native fibers. Part 2. Modified fibers. Tripp Verne W., Moore Anna T., Rollins Mary L.), Text. Res. J., 1957, 27, № 6, 419—436 (англ.)

I. С помощью оптич. и электронного микроскопов изучалось строение поверхности (П) хлопкового волокна (В) по слепкам. Для П природного В характерна система приблизительно параллельных складок и впадин, спирально расположенных вокруг В под острым углом (20—30°) к его оси. Это является отражением спиральной структуры фибрилл целлюлозы, лежащих под первичной стенкой В. Средняя высота и расстояние между складками ~0,5 μ. ПВ большинства разновидностей хлопка сходны, но в некоторых случаях наблюдаются заметные отклонения в расстояниях между складками. ПВ из нераскрывшихся коробочек более гладкая, но после высыхания принимает обычный для типичного В вид. Прессование, а также истирание совершенно изменяют ПВ, вызывая соответствующие деформации.

II. Хим. обработки В хлопка также влияют на состояние их П. Удаление восков лишь в малой степени изменяет ПВ; обработки же щелочами и беление открывают тонкие фибриллы первичной и в некоторых случаях вторичной стенок. Мерсеризация не устраняет волнистости ПВ. Аппретирование крахмалом, карбоксиметилцеллюлозой, полиакриловыми смолами, колл. SiO_2 влияет в степени, зависящей от кол-ва нанесенного аппрета. В-ва, наносимые в разб. конц-иях, осаждаются во впадинах ПВ, а с увеличением конц-ии покрывают всю П. В модифицированного хлопка, наряду с увеличением площади поперечного сечения, обнаруживают более гладкую П сравнительно с природными. ПВ не получает заметных изменений при обработке тканей для придания им несминаемости. С. Светов

31117. **Химия лубяных волокон. Ота** Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 1, 61—70 (японск.)

Обзор (вопросы сбора, область применения, строение и свойства технич. и элементарных волокон, хим. состав). Библ. 11 назв. Син Мен Хен

31118. **Изучение состава и химической структуры фиброина шелка. I. О частичном гидролизе продукта окислительной деструкции фиброина шелка. II. Концевые аминокислоты фиброина шелка и исследования пептидов тирозина. Нарита** (Narita Kazo), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 5, 487—494 (японск.)

31119. **Сверхсокращение волокон шерсти в растворах солей Li. Граффит, Александер** (The supercontraction of wool in solutions of lithium salts. Griffith June, Alexander A. E.), Text. Res. J., 1957, 27, № 10, 755—767 (англ.)

Растворы LiBr, освобожденные от следов Br, вызывают сверхсокращение (С) шерсти (Ш), достигающее до 50% от исходной длины и зависящее от разновидности шерсти и ее предыдущих обработок, но не от величины pH применяемых в последующем р-ров (в пределах pH 4—9), от состояния поверхности волокон и от наличия в Ш адсорбированных поверхностно-активных в-в или красителей. С может быть обратимо или необратимо в зависимости от т-ры и длительности обработки. Аналогичный эффект дают и другие соли Li, достаточно растворимые в воде (LiCl, LiJ, $LiNO_3$). С связано с проявлениями энтропии, вызывающими сокращение цепей волокон, приобретающих после разрыва водородных связей под действием LiBr свойства эластичности, близкие к присущим каучуку. Наличие двух типов водородных связей, разрывающихся неодновременно, а также неоднородность С орто- и паракортекса приводят к несимметричному С и к отличиям в степени его обратимости. В присутствии следов Br проявление С снижается, а при его конц-ии $\geqslant 10^{-4}$ *M* устраняется. Влияние Br, содержащегося в виде ионов $(Br_3)^{3-}$, сказывается в значительном увеличении расхождений в С, обнаруживаемых в зависимости от разновидности Ш, содержания в ней поверхностноактивных в-в, а также значения pH р-ров, применяемых при последующей обработке. Р-ры с конц-ией Br > 10^{-3} *M* вызывают растворение Ш. Эти явления обусловлены разрывом цистиновых связей под действием $(Br_3)^{3-}$. А. Матецкий

31120. **Пластичность шерсти. Часть III. Влияние физических и химических факторов на изменения пластичности. Ру, Спикман** (The plasticity of wool. Part III. The physical and chemical causes of variation. Roux P. L. le, Speakman J. B.), Text. Res. J., 1957, 27, № 1, 1—7 (англ.)

Величина набухания в воде и 100%-ной HCOOH волокон (В) шерсти из одного и того же штапеля наименьшая для В с меньшей пластичностью (П) (первичные фолликулы) и наибольшая для В с высокой П (вторичные фолликулы). Отличия в П и набухании не связаны с изменениями в содержании цистина, а зависят от соотношения аморфной и кристаллич. частей структуры, содержание первой из которых (более доступной для реагентов) определяют по кол-ву сорбированного в парах тяжелой воды D_2O. Для В с наибольшей П и набуханием отмечается больший уд. вес аморфной части, а также большее содержание тирозина. При оценке технологич. свойств шерсти не следует основываться только на показателях тонины и длины, как это обычно принято, а необходимо учитывать также П. См. РЖХим, 1956, 79316. А. Матецкий

31121. **Действие на шерсть N-этилмалеимида и его применение для определения содержания сульфгидрильных групп. Берли, Хорден** (The action of N-ethylmaleimide on wool and its use for the estimation of sulfhydryl groups. Burley R. W., Horden F. W. A.), Text. Res. J., 1957, 27, № 8, 615—622 (англ.)

Медленная р-ция N-этилмалеимида (I) в водн. буферных р-рах (pH 3,5) с исходной, необработанной шерстью (Ш) ускоряется для сверхсокращенной и измельченной в порошок Ш. Количеств. соотношения при равновесии соответствуют содержанию SH-групп, превышающему на ~30% показатели, получаемые по методу с 1-(4-хлорртутьфенилазо)-нафтол-2. Причины расхождения не установлены, но оно не связано с р-цией I с другими группами кератина Ш. Блокирование действием I SH-групп Ш вызывает изменение ее физ. свойств (снижение растяжимости и способности к сверхсокращению). А. Матецкий

31122. **Обработка шерсти кислыми растворами броматов.** Стейтем (The treatment of wool with acid bromate solutions. Statham Kenneth W.), Text. Res. J., 1957, 27, № 1, 41—49 (англ.)

При действии на шерсть (Ш) кислых р-ров броматов, применяемых для снижения валкоспособности Ш (напр., в присутствии HCl), выделяющиеся ионы BrO_3^- и Cl^- дают смесь Br_2 и Cl_2, реагирующих затем с Ш. Р-ция активируется сильными восстановителями, обычно часть бромата восстанавливается до бромида, реагирующего с броматом, давая Br. По-видимому, механизм р-ций в присутствии альдегидов (CH_2O, глиоксаль) другой, так как добавление соли Ag не влияет на скорость р-ции и величину усадки в валке. Такие способы имеют значительные преимущества по сравнению с включающими промежуточное образование бромида в части меньшего разрушения и обеспечения большей равномерности изменения Ш. Содержание цистина и тирозина в бромированной Ш снижается. Микроскопич. исследования волокон Ш выявили во всех случаях разрушение их чешуйчатого слоя. А. Болденко

31123. **Исследование волокон кроличьей шерсти. XIV. Связь между тониной волокон шерсти ангорского кролика и их протравлением.** Икэда, Окадзима, Като (Ikeda Sakio, Okajima Saburo, Kato Seiji) Сэньи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan., 1956, 12, № 12, 895—898 (японск.; рез. англ.)

При исследовании мех. свойств исходных (ИВ) и протравленных (ПВ) волокон различной площади поперечного сечения (ПС) установлено: 1) удельная работа деформации при растяжении до 30% на единицу объема увеличивается с увеличением поперечника для волокон без сердцевинного канала, у которых площадь ПС < 200 μ^2, но для волокон с внутренним каналом, площадь ПС которых > 200 μ^2, удельная работа не зависит от тонины волокон, что относится как к ИВ, так и к ПВ; 2) удельная работа сокращения ПВ имеет такой же характер, как и работа растяжения, а для ИВ она не зависит от площади ПС волокон в пределах от 100 до 1500 μ^2; 3) удельная работа деформаций при разрыве для ПВ остается почти неизменной, а для ИВ уменьшается с увеличением площади ПС; 4) гистерезис для ИВ и ПВ увеличивается одинаково с увеличением площади ПС до величины ~500 μ^2, а после этой величины остается постоянным. (Часть XIII, см. РЖХим, 1958, 20130) С. Светов

31124. **Влияние иррадиации на свойства волокон шерсти.** О'Коннел, Уоллен (Influence of ionizing radiations on wool fiber properties. O'Connell R. A., Walden M. K.), Text. Res. J., 1957, 27, № 7, 516—518 (англ.)

Действие на шерсть (Ш) радиации (Р) при использовании мягких X-лучей, γ-лучей Co^{60}, катодных лучей не приводит к образованию новых поперечных связей в кератине. При дозировках до 5 мегареп не наблюдается заметных повреждений Ш; по мере дальнейшего увеличения интенсивности Р повреждения Ш возрастают. *УФ*-облучение вызывает непосредственное быстрое разрушение Ш независимо от ее влагосодержания. А. Матецкий

31125. **Действие радиоактивных излучений на текстильные волокна.** Амэмия Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind Japan., 1956, 12, № 10, 685—688 (японск.)

Обзор (изменения механич. свойств, веса, твердости, гигроскопичности, диэлектрич. свойств). Син Мен Хен

31126. **Новые методы отделки и составы смесей как факторы дальнейшего развития ассортимента текстильных изделий.** Вудрафф (Finishes and blends form the future. Woodruff J. A.), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, 46, № 14, 501—503, 516 (англ.)

Наибольшее перспективное значение получают изделия из смесей вискозного волокна (ВВ) с другими волокнами (найлоном, акриланом, дакроном, хлопком). Преимущества ВВ — низкая стоимость, возможность варьирования тонины и длины, благоприятные физич. свойства, отсутствие возникновения статич. зарядов, способность воспринимать значительные кол-ва синтетич. смол и других реагентов при спец. обработках, возможность крашения в разнообразные цвета красителями разных групп как в волокне, так и в массе. А. Матецкий

31127. **Красящие и флуоресцирующие свойства оптических белителей триазилстильбенового ряда. I. Диамино и диоксипроизводные.** Ябэ, Хаяси (Yabe Akihiko, Hayashi Masako), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 6, 740—745 (японск.)

Исследованы 6 оптич. белителей, полученных замещением мест X и У у Na-4,4'-*бис*-(2X,4У,1,3,5-триазил-6)-диаминостильбендисульфоната заместителями: ($-NH_2$, $-NH_2$), ($-NH-C_6H_5$, $-NH-C_6H_5$), ($-NH-C_6H_4-SO_3Na$, $-NH-C_6H_4-CO_2Na$), ($-OH$, $-OH$), ($-OCH_3$, $-OCH_3$), ($-OC_2H_5$, $-OC_2H_5$). У диаминовых производных повышаются флуоресцирующие свойства (ФС) и достигается хорошая прочность к стирке и к свету (за исключением аминопроизводных ароматич. ряда). У диоксипроизводных ФС повышаются последовательно в следующем порядке: ($-OH$) → ($-OCH_3$) → ($-OC_2H_5$). Прочность к свету у диоксипроизводных удовлетворительна, кроме —OH-производных. Прочность к стирке не особенно хорошая. Син Мен Хен

31128. **Отделка рубашечной ткани из смеси хлопка и полиэфирных волокон.** Штерн, Вебер (Veredlung von Hemdenstoffen aus Baumwolle/Polyesterfasern. Stern H., Weber Th.), Ciba-Rundschau, 1957, № 131, 37—39 (нем.)

Рубашечную ткань из хлопка и полиэфирного волокна (ПЭВ) (35 : 65) расшлихтовывают при крахмальной шлихте — ферментами, а при растворимой — р-ром 0,5—0,2 *г/л* ультравона W, JF или JU в присутствии 1 *мл/л* NH_4OH 30—60 мин. при 40—60°. Загрязненные замасленные ткани обрабатывают р-ром 0,5—1 *г/л* ультравона W, JF или JU, 0,5—2 *г/л* Na_3PO_4 и 1—2 *г/л* сольватола J 30—60 мин. при 60°, тщательно промывают и сушат на игольчатой раме с механизмом опережения. Далее ткань фиксируют при 200° в течение 20 сек. с ~12%-ным опережением и охлаждают продувкой. Возникающее иногда неравномерное пожелтение ткани устраняют отбелкой р-ром 2 *г/л* $NaClO_2$, 2 *мл/л* 85%-ной HCOOH и 1 *г/л* $NaNO_3$ при кипении в течение 1—1,5 час. Оптич. беление ПЭВ производят р-ром 0,1—1% увитекса ER конц. при кипении с дополнительной обработкой при 60—70° для беления хлопка. Для крашения плюсованием особенно пригодны цибантиновые и микрофикс — красители, дающие окраски высокой прочности. О. Славина

31129. Стерилизующее и отбеливающее действие состава, содержащего соединения Mg. Нодзаки, Фудзисиро (Nozaki Hiroshi, Fujishiro Mitsuo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 2, 156—157 (японск.)

Указанный состав (содержание активного Cl 35,5%) применим в качестве белящего агента для хлопчатобумажных изделий. Отмечено также его стерилизующее действие на водопроводную воду (в конц-ии 1 *г/л*), проявляющееся через 24 часа после введения. Э. Тукачинская

31130. Мойка шерсти в нейтральной среде или изоэлектрической зоне. Апыхтин Ф. С., Текстильн. пром-сть, 1957, № 10, 11

В связи с рядом приемуществ мойки шерсти в нейтр. среде необходимо обеспечить быстрейшее внедрение этого способа. А. Матецкий

31131. К вопросу о расширении применения новых моющих препаратов для мойки шерсти. Кобаяси (A conservative approach to the development of detergents for raw wool scouring. Kobayashi Fritz F.), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, 46, № 19, 694—695 (англ.)

В связи с появлением ряда новых моющих препаратов (П) для мойки шерсти (в том числе пригодных для нейтр. мойки, без добавления Na_2CO_3 или других солей) и перспективностью их использования часто возникает вопрос об оценке свойств отдельных П и выявлении их технологич. и экономич. эффективности. Для обоснованного решения таких вопросов, интересующих как представителей хим. пром-сти, связанных с синтезом и изготовлением П, так и их потребителей в шерстяной пром-сти, наиболее целесообразно проводить полупроизводственные испытания на моечном агрегате уменьшенных размеров (типа установленного в Технологич. ин-те в Лоуэлле) с последующей оценкой технологич. свойств шерсти, промытой отдельными П. А. Матецкий

31132. Беление мериносовой и местной белой шерсти. Сребров (Технология за производство на чисто бели прежди от мериносова и местна бяла вълна. Сребров Б.), Лека промишленост, 1956, 5, № 9, 41 (болг.)

Шерсть (Ш) подвергают в оборудовании из керамики или из кислотоупорной стали сначала окислительному (15 *мл/л* H_2O_2 — 30%-ной, 1 *г/л* Na_3PO_4, pH 8—8,5, добавление NH_4OH, обработка 4—6 час), а затем восстановительному (1,5 *г/л* бланкита, обработка 10—12 час.) белению. После каждой обработки Ш тщательно промывают водой, центрифугируют и сушат. З. Бобырь

31133. К вопросу о снятии шерсти с овчинного лоскута. Милле, Барю (Etude sur la récupération de la laine des morceaux de peaux. Millet J., Barut J.), Bull. Inst. text. France, 1957, № 65, 41—50 (франц.; рез. англ.)

Лучшие результаты в части сохранения кожи и шерсти достигаются обработкой (24 часа) овчинного лоскута бактериями; погружением на 1 час в теплую воду (70—80°); 36-часовым действием при 40° и pH 6—6,5 р-ром фермента (8—10 *г/л*); промывкой в мыльно-содовом р-ре. А. Матецкий

31134. Новый способ промывки пряжи. Киттель (Ein neues Verfahren zum Waschen von Garnen. Kittel H.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1955, 10, № 6, 292—297 (нем.)

Для промывки шерстяной пряжи (П), в частности применяемой в ковровом произ-ве, сконструирован новый агрегат из трех барок (Б). Мотки П, не связанные друг с другом, закладывают на движущееся полотно 1-й Б и непрерывно пропускают через последующие Б при промежуточном отжиме без всякого запутывания и свойлачивания. Достигается хорошая и равномерная промывка П, улучшается ее мягкость и обеспечивается необходимое для крашения остаточное содержание жира $< 1\%$. На агрегате можно промывать также тесьму и трикотажные изделия. Для промывки применяют, напр., 1,5—3 *г/л* препарата фориль Д конц. в присутствии 0,5 *мл/л* CH_3COOH. О. Славина

31135. К вопросу о химических реакциях, снижающих валкоспособность шерсти. Ирленд (Some observations on the chemical antifelting reaction for wool. Earland Christopher), Text. Res. J., 1957, 27, № 7, 587—588 (англ.)

Сопоставление действия свободного хлора (в р-ре к-ты) с другими окислителями ($KMnO_4$, $NaClO$, ClO_2) выявляет, что последние, в отличие от первого, оказываются менее эффективными в части снижения валкоспособности шерсти, а также придают фиброину шелка нерастворимость в р-рителях, обычно действующих на фиброин (купри-этилендиамин, H_3PO_4, $CaCl_2$ в $HCOOH$). Эти отличия можно объяснить тем, что свободный хлор разрушает цистиновые связи кератина, а также окисляет остатки тирозина без образования новых поперечных связей. При действии же других окислителей, по-видимому, в этих условиях создаются поперечные связи при взаимодействии остатков тирозина. А. Матецкий

31136. Непрерывный способ заварки и промывки костюмных тканей. Райхлин Ф. И., Антонова М. И., Текстильн. пром-сть, 1957, № 10, 43—45

Лабораторными и производственными (Кунцевская и Ростокинская ф-ки) опытами выявлено, что заварка шерстяных тканей при длительности < 5 мин. в нейтр. или слабокислой среде (pH 5,5) при 92—95° почти не разрушает шерсти. Заварку всех (а также совместно и промывку значительного числа) костюмных камвольных тканей рекомендуется проводить на проходных аппаратах по непрерывному способу. А. Матецкий

31137. Некоторые взгляды по поводу новой теории крашения. О'Брайен, Холгейт, Нерстен, Тернер (Explanatory papers on modern theory. O'Brien D. S., Holgate D., Nursten Harry E., Turner H. A.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, 71, № 4, 181—182 (англ.)

См. также РЖХим, 1957, 20674

31138. Использование ультразвуковых колебаний при крашении шерсти. Синдо Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1956, 12, № 11, 778—779 (японск.)

Ультразвуковые колебания могут быть использованы в шерстяном произ-ве для интенсификации процессов: мойки, промывки, валки, приготовления замасливающих эмульсий, крашения. Син Мен Хен

31139. Крашение по непрерывному методу, в частности при использовании микродисперсных цибаноновых красителей. II. Петер (La tintura in continuo con particolare riferimento alle marche microdisperse dei colorante cibanone. II. Peter M.), Fibre e colori, 1956, 6, № 6, 219—223 (итал.)

Обзор. Часть I см РЖХим, 1957, 75424. З. Бобырь

31140. Агрегаты для крашения тканей в полотне при повышенном давлении. Шмидлин (Druckfärbeaggregate für Stückwaren. Schmidlin H. U.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1957, 12, № 6, 384-398 (нем.)

Из числа выпускаемых конструкций (К): джиггера (Д), работающие в условиях избыточного давления, пригодны лишь для легких тканей (Т) и трикотажного полотна; в установках типа баротора значительно осложняется загрузка и выборка Т; аппараты с накаткой Т на перфорированные валики не обеспечивают возможности крашения более тяжелых по раз-

весу Т. Преимущество Д перед другими К — возможность отбора образцов непосредственно от окрашиваемой партии. Отсутствие возможности универсального использования для всех типов Т и высокая пока стоимость ограничивают масштабы внедрения новых К оборудования. А. Матецкий

31141. **Применение оборудования для крашения при использовании расплавленного металла на фабрике Аппонауг Со.**— (Apponaug Co. gets good results with molten-metal dyeing machine.—), Text. World, 1957, 107, № 6, 96—97 (англ.)

Практика крашения (К) по методам при использовании как лейко-растворов, так и суспензий кубовых красителей на установке с расплавленным металлом подтвердила возможность К при скорости выпуска ткани 45—90 *м/мин* и значительную эффективность процесса. А. Матецкий

31142. **Процноновые красители и их практическое применение.** Барде (Les colorants Procion et leur emploi pratique. Bardet Gabriel), Ind. text., 1957, № 851, 737—739 (франц.)

Наряду с хим. взаимодействием проционовых красителей (ПК) с целлюлозой или белками в водн. среде происходит р-ция гидролиза ПК. Соотношение скоростей обоих р-ций более благоприятное при более низких т-рах, в соответствии с чем т-ру крашения обычно устанавливают при 30—50° (условия, при которых целлюлоза фиксирует > 70% исходного кол-ва ПК). Но отдельные представители ПК, в наименовании которых включается буква «Н», отличаются относительно меньшей активностью, в связи с чем для их фиксирования при крашении требуются более высокие значения т-ры, а при печатании создается необходимость в пропуске через зрельник. Применение ПК в крашении осуществляют на всех существующих типах оборудования при значительном сокращении длительности процесса, трудоемкости и затрат. Значительная эффективность достигается и при применении ПК в печати. В состав печатной краски вводят ПК, $NaHCO_3$, мочевину, альгинат Na. Для обычных ПК не требуется при этом последующей обработки паром. А. Матецкий

31143. **Применение проционовых красителей.** Секьюлес (How to apply the procion dyes. Sekules Walter), Text. World, 1957, 107, № 8, 65 (англ.)

Проционовые красители (ПК) хорошо растворимы в воде без подогрева, и их р-ры устойчивы при жесткости воды до 3,5 *мг·экв/л*. ПК можно применять в смесях друг с другом, а также в присутствии анионактивных (но не катионактивных) в-в. ПК устойчивы при хранении и транспортировке; их р-ры стабильны при 30—50° в течение 4 час., если их не подвергать кипячению и не допускать попадания щелочи. Целлюлозные изделия пропитывают р-ром ПК при 30—50°, затем вводят NaCl или Na_2SO_4 и продолжают обработку 30—45 мин. По прекращении выбирания красителя вводят Na_2CO_3 и обрабатывают в щел. р-ре 1 час, после чего промывают горячим р-ром мыла и водой. При поточных методах сначала ткань плюсуют р-ром ПК, а затем обрабатывают в р-ре NaCl или Na_2SO_4 и Na_2CO_3. Иногда применяют промежуточное высушивание перед щел. проявлением. ПК пригодны также для крашения белковых и полиамидных волокон. А. Матецкий

31144. **Новые возможности применения сернистых красителей.** Цукригель (Neue Anwendungsmöglichkeiten für Schwefelfarbstoffe. Zukriegel H.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1957, 12, № 3, 153—156 (нем.)

Разработан новый метод крашения шерстяных тканей сернистыми красителями (К) без их разрушения. К растворяют или переводят в куб в красильной ванне или печатной краске действием сульфгидрированного этаноламина или его производных. Для создания нужной щелочности р-ра добавляют органич. основание, напр. алифатич. ароматич. или гидроароматич. амины или гетероциклич основания. Сульфгидрированные амины получают действием H_2S на этаноламин, предпочтительно триэтаноламин. Высокое поглощение ИК-лучей многими сернистыми К повышает теплоизолирующие свойства изделий, окрашенных по новому способу. Н. Абрамова

31145. **Крашение пряжи для трикотажа из шерсти ангорского кролика.** Герт (Das Färben von Angora-Strickgarn. Gert G.), Textil-Praxis, 1956, 11, № 10, 1003—1005 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Вместо соды, повреждающей шерсть ангорских кроликов (ШАК), при промывке рекомендуется применять при 80° эулизин А (3—5 *г/л*) в присутствии лавентина KW (3—4 *г/л*) и гумектола С (1—2 *г/л*). Указанная т-ра достаточна для расплавления жиров ШАК. Промытую пряжу не отжимают, а дают р-ру свободно стечь. Следует избегать образования в ванне обильной пены и особенно прохождения через ШАК пара, во избежание свойлачивания ШАК. Уменьшать пенообразование введением спец. препаратов не рекомендуется, так как наличие их может явиться причиной неровной окраски. Крашение ШАК в основном не отличается от крашения овечьей шерсти. Применяют также пряжу из смесей ШАК и овечьей шерсти, хлопка, а также синтетич. волокон. З. Панфилова

31146. **Проблемы крашения шляп.** Фрелих (Probleme der Hutfärberei. Fröhlich H. G.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1957, 12, № 2, 80-101 (нем.)

Обзор (применяемые оборудование и красители, влияние т-ры, длительности крашения, способов протравления, пороки крашения). Библ. 20 назв. А. Матецкий

31147. **Предварительная обработка, крашение и заключительная отделка габардинов для лыжных костюмов из шерсти и полиамидных нитей.** Жига (Vorbehandeln, Färben und Ausrüsten von Skigabardine aus Wolle und Polyamidkräuselkrepp. Gygax R.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1957, 12, № 5, 343—345 (нем.)

Габардины (шерстяная основа и креповый уток из извитых полиамидных нитей) промывают (врасправку), валяют, промывают, стабилизируют на шпанраме при 100°, подвергают заключительной декатировке, красят (при сшивке в «мешок» по кромкам) неолановыми красителями (иногда в сочетании с цибацетовыми, синхроматными и цибалановыми), промывают, отжимают и пропитывают для придания водоупорности фоботексом CR или мигазолем PJ с последующей сушкой при 90—100°. Далее проводят стрижку, очистку, заключительную декатировку. А. Матецкий

31148. **Крашение и отделка платьевых тканей из шерсти и полиэфирного волокна «тревира».** Кунце (Kleiderstoffe aus Wolle Trevira, färberische und ausrüstungstechnische Moglichkeiten. Kunze W.), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1957, 7, № 2, 102—106 (нем.)

Крашение проводят преимущественно в виде ленты или пряжи отдельно для шерсти (Ш) и полиэфирных волокон (ПВ). Для Ш применяют металлсодержащие красители (К), комплексы 1 : 2; для ПВ — дисперсные, а также новые интраминовые К по спец. методам. Проводят также печатание ленты по способу «вигуре». Предусматриваются промывка ткани врасправку, заварка с накаткой на ролик, сушка, стабилизация (185°, 30 сек.), очистка, стрижка, прессование, заключительная декатировка. А. Матецкий

31149. Крашение акрилана и смесей акрилана с шерстью. Уотерхаус (Dyeing «Acrilan» and «Acrilan» wool unions. Waterhouse F. M.), Text. Manufacturer, 1957, 83, № 992, 419—421 (англ.)
См. РЖХим, 1958, 6678. А. Болденко

31150. Крашение ношеной шерстяной и полушерстяной одежды. Сиродо (La teinture des vêtements de laine et demi-laine passés. Sirodeau V.), Blanch.-teint., 1956, № 40, 56, 58—60 (франц.)
При крашении ношеной одежды (О) приходится считаться с претерпеваемыми волокнами в период эксплуатации О изменениями в результате действия солнца и атмосферы. Из числа кислотных лучше пользоваться для обеспечения большей ровноты и прочности окраски красителями (К), содержащими в молекуле одну сульфогруппу, или металлсодержащими комплексами типа 1:2 без сульфогрупп. Для полушерстяной О рекомендуются К типа хлоразолевых и полушерстяных прочных. Целесообразно, также применение вспомогательных препаратов для выравнивания окраски и предупреждения восстановительного действия продуктов разрушения шерсти в щел. среде (смеси мочевины, солей NH_4 и продуктов распада белков; неионогенные продукты конденсации окиси этилена с алкилфенолами или жирными к-тами). А. Матецкий

31151. Крашение тканей из смесей полиэфирных и целлюлозных волокон. Мёнье (Dyeing polyester and cellulosic blends. Meunier P. L.), Dyer, 1957, 118, № 2, 139, 141 (англ.)
Приводятся рецептура и режимы крашения тканей из смесей дакрона (Д) и хлопка (Х) (обычно при соотношении 65% Д и 35% Х) при использовании оборудования периодич. и непрерывного действия. В зависимости от требуемой глубины оттенка применяют одpraванный или двухванный способ крашения — дисперсными красителями для Д и кубовыми — для Х. С. Светов

31152. Набивка и печатание. Катода Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind Japan, 1956, 12, № 11, 787—789 (японск.)
Обзор (сопоставление процессов, проводимых в полиграфич. и текстильном произ-вах). Библ. 4 назв. Син Мен Хен

31153. О применении водных красок при печатании тканей по способу с сетчатыми шаблонами. Страусс (How to use water color inks for screen process printing. Strauss Victor), Inland Printer, 1956, 138, № 2, 50—51 (англ.)
Наибольшее распространение в текстильной пром-сти имеют печатные краски, приготовляемые в водн. среде. При использовании пигментных красителей приходится применять спец. эмульсии с содержанием органич. р-рителей. Б. Шемякин

31154. Новейшие опыты печатания сетчатыми шаблонами на машине с цилиндрическим валом. Претт (Die neuesten Erfahrungen im Filmdruck auf zylindrischer Unterlage. Prett K.), Melliand Textil ber., 1957, 38, № 8, 918-919 (нем.; рез. англ., франц., исп.)
Годичная эксплуатация машины фирмы Kerug дала положительные результаты. Ткань проходит под сетчатыми шаблонами по поверхности вращающегося цилиндра без приклеивания. Подача шаблонов из магазина автоматизирована. Отмечены хорошая воспроизводимость рисунка, ровнота тонов, высокая производительность машины. В. Штуцер

31155. Применение монила, меламина, поливинилового спирта при печатании по способу с сетчатыми шаблонами. Кюнцль (Monyl, melamin, polyvinylalkohol im Filmdruck. Künzl Richard), Textil-Praxis, 1956, 11, № 2, 179—181 (нем.; рез. англ., франц., исп.)
Для образования пленки на сетчатых шаблонах взамен желатины с успехом применяют поливиниловый спирт и его различные препараты, выпускаемые в порошках или в виде эмульсий. Меламиновые лаки также дают хорошие результаты, но требуют для отверждения после нанесения на сетку более длительного времени или повышения т-ры. Недостаток их — необходимость использования при их удалении 85%-ной HCOOH, что неприемлемо ни для полиамидных, ни для металлич. сеток. Найлон рекомендуют как материал для сеток, отличающийся стойкостью к щелочам, моющим р-рам, прочностью, малой набухаемостью, эластичностью. Для указанных целей выпускается тонкая найлоновая ткань «монил» со спец. аппретом для устранения излишней эластичности и электризуемости. З. Панфилова

31156. Многокрасочные ворсовые ковры. Смит (Le tapis tufted à plusieurs coloris. Smith Ch.), Ind. text., 1957, № 849, 590—591 (франц.)
Для печатания ворсовых ковров чрезвычайно пригодны новые проционовые красители (К). Печатную краску готовят, растворяя 30—200 *г* мочевины в 450—215 *мл* воды с последующим нагревом р-ра до 70° и введением 10—70 *г* К и 500 *г* загустителя (альгината Na). По охлаждении, непосредственно перед применением добавляют 10—15 *г* $NaHCO_3$ и доводят до 1000 *г*. А. Матецкий

31157. Химия в текстильной технологии. Ода Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan., 1955, 11, № 8, 437—439 (японск.)
Обзор. Син Мен Хен

31158. Новые пути придания малоусадочных свойств и декатировки шерстяных и полушерстяных тканей. Хартмут (Neue Wege auf dem Gebiet der Krumpfechtmachung und Dekatur von wollenen und halbwollenen Geweben. Hartmut G.), Z. ges. Textilind., 1957, 59, № 21, 901—902 (нем.)
Обработка на спец. формирующей и усадочной машине фирмы Каннегиссер дает лучшие результаты в части фиксирования и придания устойчивых линейных размеров ткани, а также устранения заломов. Следует машины этого типа использовать не только в швейной, но и в текстильной пром-сти. А. Матецкий

31159. Исследование процесса усадки шерстяных тканей при обработке на прессе Гоффманна. Зустман (Untersuchungen über die Krumpfung von Wollgeweben auf der Hoffmannpresse. Sustmann Cl.), Melliand Textilber., 1957, 38, № 4, 452—456 (нем.; рез. англ., франц., исп.)
При обработке на прессе Гоффманна т-ра поступающего на ткань (Т) пара (П) — 98°, что исключает повреждения Т при длительности действия 5—10 сек. При давлении П 3—5 *ати* влагосодержание Т сначала постепенно повышается, достигая максимума через 20—30 сек., а затем снижается, причем иногда доходит до значений ниже исходного. Здесь проявляется действие влаги, не дополнительно придаваемой П, а ранее содержащейся в обрабатываемой Т, и одновременно тепла П, что и приводит к устранению скрытых напряжений Т. Обработка П без отсасывания его приводит к большей усадке, чем при отсасывании. Увеличение длительности обработки П повышает, а длительности отсасывания снижает величину достигаемой усадки. А. Матецкий

31160. Способы последующей обработки, в частности придания гидрофобности в процессе химической чистки. Страуд (Nachbehandlungsverfahren in der Chemischreinigung mit besonderer Betrachtung der Hydrophobier-Praxis. Stroud V. A.), Chemischreiniger und Färber, 1957, 10, № 9, 131, 132, 143, 136 (нем.)

Так как при химчистке уничтожается эффект гидрофобности, то приходится снова повторять эту обработку. Изделия пропитывают гидрофобирующим в-вом, растворимым в обычных р-рителях для химчистки, напр. смесью парафина с изопропилатом Al или бутилтитанатом, сушат и затем гладят в присутствии пара; при этом бутилтитанат гидролизуется с образованием TiO_2 и бутанола. Последний испаряется, а TiO_2 осаждается на обрабатываемом материале, связывая и упрочняя пленку парафина. Указанные эфиры сильно гидролизуются в присутствии влаги, что приводит при применении недостаточно обезвоженных р-рителей к образованию на изделии пятен и полос, а также к снижению гидрофобности. Более устойчивым является тетранонилтитанат. Для придания молеупорности обычно пользуются ДДТ, растворимым в обычно применяемых р-рителях и дающим хорошие результаты в присутствии в-в, устраняющих его кристаллизацию на одежде. Для восстановления мягкости ношеной одежды применяют обработку искусств. смолами, восками и умягчающими препаратами. О. Славина

31161. **Металлические нити в изделиях для домашнего обихода.** Миллер (Metallic yarns in domestics. Miller E. Douglas), Mod. Text. Mag., 1957, 38, № 6, 69—70 (англ.)

Введение при ткачестве золотых и серебряных нитей как просновок для мебельных тканей, полотенец и других создает интересные декоративные эффекты, прочные к белению, крашению, стирке и хим. чистке. О. Славина

31162. **Вспомогательные вещества для крашения.** Асахара, Юки Госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1956, 14, № 4, 112—116 (японск.)

Обзор. Библ. 8 назв. Син Мен Хен

31163. **Новое значение функциональных групп в текстильных вспомогательных веществах.** Сомерс (The new significance of functional groups in textile auxiliaries. Somers J. A.), Text. Recorder, 1957, 75, № 892, 60—61 (англ.)

Наиболее прочный эффект обработки обеспечивают те вспомогательные в-ва, которые присоединяются химически к активным группам в-ва волокна или образуют мостики между его макромолекулами (напр., CH_2O; органич. *изо*-цианаты; в-ва с содержанием нитрильных, а также эпоксигрупп). В. Штуцер

31164. **Химическое повреждение шерсти. Часть I. Хроматографический метод определения.** Хауфф, Бомонт (Chemical damage in wool. Part I. Determination by paper chromatography. Houff Wm. H., Beaumont R. H.), Text. Res. J., 1956, 26, № 11, 871—874 (англ.)

Разрушение шерсти (Ш) под действием окислителей а также щелочей сопровождается разрывом цистиновых связей с образованием в первом случае цистеиновой к-ты (ЦК), а во втором — лантионина (Л). Применяя специально подобранные р-рители, можно методом хроматографии на бумаге разделить содержащиеся в гидролизатах Ш цистин, Л и ЦК, а также и все остальные аминокислоты Ш (за исключением плохо различимых гистидина и метионина). Прямым визуальным наблюдением или сопоставлением с приготовленными эталонами можно оценивать интенсивность пятен цистина и продуктов его распада и не только выявлять наличие повреждения даже в начальных его стадиях, но и судить об его степени, а также о вызвавших его причинах. Приведена методика получения гидролизатов Ш и приготовления хроматограмм. Применение метода возможно также при наличии в смесях с Ш других волокон; необходимо лишь, чтобы содержание Ш в исходной навеске составляло ~0,25 *г*. А. Матецкий

31165. **Применение метода хроматографии на бумаге для выявления химических повреждений шерсти.** Кепке, Нильссен (The use of paper chromatography in the recognition of chemical damage to wool. Köpke Vibeke, Nilssen Bailli), J. Soc. Dyers and Colourists, 1957, 73, № 9, 413—416 (англ.)

Образцы шерсти (Ш), обработанной щелочью, H_2O_2, H_2SO_4 в различных условиях, гидролизовались действием к-ты, щелочи или папаина, а полученные р-ры — подвергались хроматографич. исследованию. В существующей форме метод выявляет лишь значительные повреждения Ш, причем лучшие результаты получаются для продуктов кислотного гидролиза. Высаливание р-ров аминокислот для очистки р-ров по методу Консдена, Гордона и Мартина (Biochem. J., 1946, 40, 580) не применимо, так как разрушает цистеиновую к-ту, метионин и, по-видимому, тирозинсульфокислоту. А. Матецкий

31166. **Определение содержания в волокнах шерсти сердцевинного слоя весовым способом.** Росс, Спикман (The gravimetric estimation of medulla in wool. Ross D. A., Speakman J. B.), Text. Res. J., 1957, 27, № 5, 345—351 (англ.)

Содержание в волокнах шерсти (Ш) сердцевинного слоя определяют по весу остатка после обработки навески Ш. 1,6%-ным р-ром надуксусной к-ты (48 час., 25°), а затем 1 н. NH_4OH (24 часа, 25°). В получаемый результат вводят поправку соответственно величине остатка после такой же обработки Ш без сердцевинного слоя. Анализируемые образцы шерсти не должны подвергаться действию высокой т-ры (особенно в случаях их высокого влагосодержания) во избежание образования устойчивых поперечных связей между цепями кератина, что вызывает увеличение веса остатка после описанной обработки. А. Матецкий

31167. **Регенерация текстильных волокон из лоскута. I. Идентификация не поддающихся карбонизации волокон. II. Количественное выделение шерсти из смесей ее с териленом.** Актинсон, Спикман (Reclamation of fibres from rags. I. Identification of non-carbonisable fibres. II. The isolation of wool from mixtures of wool and terylene. Atkinson J. C., Speakman J. B.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1957, 73, № 9, 417—419, 419—423 (англ.)

I. Для распознавания в смесях с белковыми и целлюлозными волокнами (В) не поддающихся карбонизации В (ацетатного, найлона, орлона, терилена) смесь обрабатывают р-ром флуоресцирующих в-в, каждое из которых имеет сродство к определенному В. О составе смеси судят по окраске В в УФ-лучах ртутно-кварцевой лампы. Для облегчения распознавания неокрашенных В и возможности применения р-ра к смесям окрашенных В в качестве флуоресцирующих в-в подобраны соответствующие флуоресцирующие красители (дисперсный, основной и кислотный) при включении в требующихся случаях реагента для обесцвечивания исходной окраски. При темных расцветках, в особенности при окрасках сернистым черным, препарат не дает четкого разграничения В; в этих случаях обязательно предварительное обесцвечивание.

II. Учитывая, что терилен — полиэфирное волокно и что сложные эфиры карбоновых к-т разлагаются гидразином (I) с освобождением спирта и образованием гидразида к-ты ($R—COOR' + H_2N—NH_2 \rightarrow R—CONHNH_2 + R'OH$), для разделения терилена и шерсти в смесях была опробована обработка р-ром I в бутиловом спирте. Установлено, что в условиях конц-ии I 2%; т-ры 100° и длительности 60 мин., терилен растворяется полностью, шерсть повреждается незначительно. С. Светов

31168. **Применение в шерстяной промышленности красителя «ваксолин красный».** Мил е (Note con-

cernant l'emploi du «Rouge Waxoline» dans l'industrie de la laine. Millet F.), Rev. text., 1957, 56, № 6, 372—373 (франц.)

Разработан экспресс-метод определения содержания в шерсти (Ш) жира (Ж) по интенсивности окраски исследуемых образцов после их обработки растворимым в Ж красителем «ваксолин красным OS» при сопоставлении с соответствующими цветными эталонами. Метод пригоден и для определения содержания в Ш мыла после удаления из нее Ж экстрагированием эфиром и обработки в течение 10 мин. парами HCl для выделения из мыла жирных к-т, а также для распознавания жировых пятен. А. Матецкий

31169. **Применение метода иммерсии в масле при исследовании полосности смешанной ткани из шерсти и полиэфирных волокон. Шнейдер** (Application de la méthode d'immersion dans l'huile à l'étude d'un cas de striures sur tissu en mélange laine/fibre polyester. Schneider R.), Bull. Inst. text. France, 1957, № 65, 53—57 (франц.; рез. англ.)

С помощью метода иммерсии в масле установлена причина полосности исследованной ткани — неравномерность распределения компонентов смеси, усугубляемая неровнотой пряжи по номеру. Это подтверждено результатами микроскопич. исследования, а также сравнительными определениями №№ пряжи и хим. анализом. Полосность связана не с отличиями в восприятии красителя, а с использованием полиэфирных волокон, чрезмерно матированных (сравнительно с матовостью шерсти). А. Матецкий

31170. **Метод оценки технологических свойств кислотных красителей для шерсти. Эгли** (Eine Methode zur Bestimmung der färberischen Eigenschaften saurer Wollfarbstoffe. Egli Hermann), Textil-Rundschau, 1956, 11, № 6, 341—347; SVF Fachorgan Textilveredlung, 1956, 11, № 6, 328—334 (нем.); Rev. textilis, 1957, 13, № 9, 79—80, 82—84 (франц.)

См. РЖХим, 1957, 20717. А. М.

31171 К. **Проционовые красители для печатания текстильных изделий. Том 2** (Procion dyestuffs in textile printing. Vol. 2. London, Imper. Chem. Inds, 1957, 40 pp., ill., gratis) (англ.)

31172 П. **Способ шлихтования. Мацуда, Кондзуми, Камитани**, Мицуи кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2847, 26.04.55

В процессе шлихтования основу из искусств. волокон сначала обрабатывают 3%-ным р-ром $Al_2(SO_4)_3$, а затем непосредственно 2%-ным р-ром продукта омыления этилового эфира полиакриловой к-ты и сушат. При этом прочность основы увеличивается на 6,5% по сравнению с нешлихтованной, а устойчивость к истиранию возрастает в 6 раз. Последующую расшлихтовку ткани ведут в течение 8 час. при 100° 5%-ным р-ром $Al_2(SO_4)_3$. Син Мен Хен

31173 П. **Способ хлорирования шерсти** (Fremgangsmåde til klorering af uld) [Scholler Brothers, Inc.]. Датск. пат. 80514, 13.02.56

Шерсть (Ш) предварительно обрабатывают р-ром к-ты при pH 1—4 до присоединения 0,4—0,6 *мг·экв* к-ты на 1 *г* воздушно-сухой чистой Ш. Затем хлорируют, применяя, напр., р-ры с содержанием (в % от веса Ш): 1,75—6,5% $Ca(OCl)_2$ и 4,5—10% $NaBO_2$ при pH 7,2—9. Содержание активного хлора в исходном $Ca(OCl)_2$—70%. Ю. Лежнев

31174 П. **Препараты для промывки и валки. Зелле** (Wasch- und Walkmittel. Selle Hans-Dieter) [VEB Chemische Fabrik Grünau]. Пат. ГДР 13240, 22.05.57

Для придания продуктам конденсации белковых в-в и жирных к-т, проявляющим высокие поверхностно-активные свойства, еще и повышенной моющей способности проводят их р-цию с неомыляемыми гидрофобными в-вами, напр. жирными спиртами. Пример. К 2000 *г* 45%-ного р-ра продукта гидролиза белков добавляют 440 *г* хлоридов жирных к-т сурепного масла при 40°, при помешивании. Для поддержания щел. р-ции вводят частями 20%-ный р-р NaOH с тем, чтобы продукт р-ции имел pH 7,0—7,5. Затем проводят его р-цию при 60° (при перемешивании) с 1% от его веса лаурилового спирта. Получаемый вязкий продукт находит успешное применение при валке и промывке шерстяных изделий, обеспечивая их повышенную мягкость. А. Матецкий

31175 П. **Способ мокрой декатировки шерстяных тканей.** (Procédé de décatissage de la laine par voie humide et laine décatie par ce procédé) [Ciba (Soc. An.)]. Франц. пат. 1111944, 6.03.56

Для предупреждения последующего схода красителя (К) в р-р и закрашивания совместно присутствующей белой ткани шерстяные ткани, окрашенные в щел., нейтр. или слабо кислой среде металлсодержащими К, содержащими < 1 атома Cr или Co на 1 молекулу моноазокрасителя, характеризуемого наличием метилсульфоновых и сульфонамидных групп при отсутствии сульфогрупп, обрабатывают при нагревании водн. р-ром к-ты при pH 2—6. Применяют, напр. р-ры H_2SO_4, HCOOH и др. и их смеси при 50—90°, после чего осуществляют мокрую декатировку. А. Матецкий

31176 П. **Способ крашения шерсти, отбеленной H_2O_2. Шанли, Кауфман** (Method of dyeing peroxide-bleached wool. Shanley Edward S., Kauffmann Hans O.) [Food Machinery and Chemical Corp.]. Пат. США 2739868, 27.03.56

Для обеспечения однородности оттенков окраски шерсти (Ш), окрашиваемой кислотными красителями после беления H_2O_2, Ш перед крашением обрабатывают (3—5 мин., модуль ванны 1 : 50, т-ра ~ 20°) 0,1—1% от ее веса восстановителя (В), характеризуемого показателем окислительно-восстановительного потенциала того же порядка, что и бисульфит. Могут быть применены, напр. бисульфиты, гидросульфиты, сульфокислоты, тиогликоляты, гипофосфиты, дрожжи. Допускается также введение тех же кол-в В непосредственно в красильную ванну. А. Матецкий

31177 П. **Способ приготовления загустки. Исэки, Канэко.** Японск. пат. 1982, 24.03.55

Обычные загустки, применяемые при пигментной печати, требуют термич. обработки для закрепления пигментов на ткани. Предлагаемые загустки позволяют ограничиться кратковременной заключительной обработкой после печатания при сохранении яркости и прочности расцветки. Смешивают 70 ч. фталевого ангидрида с 60 ч. глицерина и ведут р-цию при т-ре $< 120°$. На 100 ч. полученного продукта добавляют (в ч.): 60 меламина, 260 формалина (37%-ного), 300 бутанола. Р-цию проводят при т-ре $< 85°$ в течение 1,5 час. Удалив путем вакуумотсасывания образовавшуюся при р-ции воду, получают продукт А. Смешивают 100 ч. продукта А, 50 ч. препарата моностилена и 1 ч. дифенилбензола. Сюда добавляют требуемое кол-во печатной краски, состоящей из 1 ч. пигмента, 3 ч. продукта А, 1 ч. бутилацетата и небольшого кол-ва перекиси бензоила. После печатания ткань пропускают через сушильные барабаны при 80—90°. Син Мен Хен

31178 П. **Способ печатания или плюсования волокнистых изделий в полотне** (Proccess of printing or padding fibrous sheet material) [Farbenfabriken Bayer Akt. Ges.]. Англ. пат. 729119, 4.05.55

Для печатания или плюсования текстильных изделий в полотне применяют пасту, содержащую виниловые полимеры, не имеющие реакционных атомов H и атомов галоида, напр. полимеры винилацетата,

метил или этилметакрилата, бутадиена или его сополимеров, N-винил-2-пирролидона, N-винилпиридина, винилметилового эфира или его сополимеров, виниловые сополимеры, содержащие ≥ 1 винилового мономера из группы низших алкилметакрилатов, винилхлорид и винилиден-хлорид и ≥ 1 другого винилового мономера (бутадиена, метилбутадиена, хлорбутадиена, дихлорэтена, акрилонитрила, этиленгликольдиакрилата или триметилолпропан-ди- или триакрилата) и ≤10 вес.% в-в, способных образовывать поперечные связи и содержащих не менее двух ненасыщ. двойных связей (гексагидро-1,3,5-триакрилил-S-триазина, сложных эфиров акриловой к-ты и многоатомных спиртов и полиэфиры многофункциональных ненасыщ. к-т). Нагревание обрабатываемого изделия до 80—140° способствует протеканию р-ции. Пример: вискозное полотно печатают при нанесении эмульсии, содержащей латекс сополимера бутадиена и метилметакрилата, скипидар, загуститель на основе альгината, эмульгаторы, краситель гелиопрочно голубой BL и гексагидро-1,3,5-триакрилил-S-триазин. Б. Киселев

31179 П. **Способ нанесения на шляпы печатного рисунка.** Ридер (Method of decorating a hat. Reider Malcolm J.) [Geo. W. Bollman & Co., Inc.]. Пат. США 2736633, 28.02.56

Пропитанный водой колпак (К) загружают в форму, куда предварительно помещают матрицу с подкладкой из отдельных сегментов, на соответствующие участки которых согласно рисунку нанесена печатная краска. Затем внутрь К закладывают упругую прокладку и действием гидростатич. давления прижимают ее к внутренней поверхности К, а последний одновременно к подкладке, в результате чего краситель попадает на определенные участки К и фиксируется на них при одновременной (иногда) обработке паром. А. Матецкий

31180 П. **Способ придания повышенного блеска шерстяным тканям.** Анрион (Procédé de brillantage des tissus de laine et tissus obtenus par ce procédé. Henrion Gilles). Франц. пат. 1121974, 29.08.56

Для придания камвольным и суконным шерстяным тканям повышенного блеска и мягкости на них наносят погружением или пульверизацией р-ры CH_2O, мочевиноформальдегидных смол, меркаптанов (напр., 15—20 *г/л* тиогликолевой к-ты), а затем пропускают при скорости 2—4 *м/мин* между вращающимися гравированными нагретыми до 180—200° валиками под давлением. А. Матецкий

31181 П. **Способ придания шерстяным тканям улучшенных свойств.** Вестерман (Tissus de laine améliorés et leur procédé d'obtention. Vesterman Anatole). Франц. пат. 1123848, 28.09.56

Для придания шерстяным тканям (Т) гладкости и блеска при устойчивом закреплении волокон на поверхности Т без последующих изменений при смачивании водой Т обрабатывают водн. 0,1—5%-ным р-ром меркаптокислоты (напр., тиогликолевой или тиомолочной) или ее аммониевой соли, при 15—60° в течение 5—40 мин. Затем Т отжимают и утюжат или каландрируют, после чего обрабатывают р-ром в-ва, придающего гидрофобность (напр., силикона или трис-[(карбоксиметилтио)-дигидрорицинолеата] глицерина), в летуч. органич. р-рителе, отжимают и высушивают при 100—110°. Пример: Т пропитывают 1%-ным р-ром тиогликолевой к-ты 10 мин. при 20°, отжимают и утюжат, помещая между Т и утюгом хлопчатобумажную прокладку. Затем проводят 15-минутную обработку р-ром, содержащим в 1 *л* бензина 40 *мл* силикона и 40 *мл* щел. вспомогательного препарата, отжим и сушку при 90—100°. А. Матецкий

31182 П. **Способ пропитывания шерсти веществами, ускоряющими кровообращение.** Шепман, Траут (Verfahren zur Imprägnierung von Wolle mit die Durchblutung steigernden Stoffen. Schepmann Werner, Trauth Erwin) Johann Wülfing und Sohn]. Пат. ФРГ 954727, 20.12.56

Для повышения греющих свойств шерстяных изделий без ухудшения внешнего вида и шерстистости их предварительно высушивают до содержания влаги ∠ 18% (примерно до 8—10%) и затем обрызгивают под давлением ~ 0,5 *ати* соответствующим в-вом, напр. метилсалицилатом (I), нанося 50 *мл* I на 1 *кг* шерсти. А. Матецкий

См. также: Хим. и физ.-хим. свойства волокон: кератина 30016; вискозного шелка 31010; триацетата целлюлозы 31004. Синтетич. волокон 30999, 31006, 31007. Применение азокрасителей 29823. Анализ смеси волокон 31016. Исследование и очистка СВ 29244

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

Редактор *О. В. Матвеева*

31183. **Графическое изображение принципов работы в кожевенной промышленности.** Стратта (La représentation graphique des principes du travail en tannerie. Stratta Rainero), Bull. Assoc. franç. chimistes inds cuir, 1957, 19, № 5-6, 115—130 (франц.)

Предложена разработанная автором система символич. обозначения и графич. изображения принципов работы в кожевенной пром-сти. Графич. изображение осуществляется посредством «схемы процесса» и «схемы установки». «Схемой процесса» называют изображение с письменным указанием фаз производственного цикла и используемых первичных материалов, при этом на схеме может быть дана колич. характеристика процесса. «Схема установки» изображает производственную аппаратуру (машины, резервуары, трубопроводы и т. д.) соответственно их расположению на з-де. Все части установки обозначают схематич. символами в виде простых геометрич. форм, соответствующих габаритам машин в горизонтальной и вертикальной проекции. Указывается, что графич. метод может применяться для изображения баланса материалов и энергии. Н. Флейснер

31184. **Роль бактерий в кожевенном производстве.** Маркус (Bacteriologia şi rolul ei în industria pielăriei. Marcus S.), Ind. uşoară, 1957, 4, № 7, 300—302 (рум.)

Рассмотрена роль микроорганизмов в процессе переработки кожи, методы борьбы с отрицательным действием бактерий в некоторых процессах произ-ва и возможность использования бактерий в процессе обезволашивания шкур. Г. Маркус

31185. **Набухание коллагена под влиянием веществ, применяемых при золении.** Кюнцель, Хейдеман (Über die Quellung der Hautsubstanz unter dem Einfluß von Äscherchemikalien. Küntzel A., Heidemann E.), Leder, 1956, 7, № 9, 217—227. Diskuss. 227—229 (нем.)

Изучено набухание коллагена в р-рах и смесях р-ров Na_2S, $Ca(OH)_2$, NaCl и $CaCl_2$ различной конц-ии в течение трех дней при 10 и 25°. Набухание зависит от: 1) активности OH-ионов, 2) влияния на диссоциацию активных групп коллагена конц-ии и природы противоионов, 3) гидротропного набухания (действие одного $CaCl_2$), 4) растворимости указанных в-в. О. М.

31186. Хромовое дубление. Вудрофф (Le tannage au chrome. Woodroffe D.), Rev. techn. inds cuir, 1957, 49, № 2, 33—39; № 3, 52—57 (франц.)

Описаны существующие способы консервирования шкур сушкой и солением, преимущества и недостатки этих способов. Рассмотрен процесс отмоки, его значение, методы проведения и применение к-т, щелочей и смачивающих средств при отмоке. Наиболее благоприятное действие при отмоке сухих шкур оказывают NaOH и Na_2S (0,1—0,2%), затем HCl-к-та (0,25—0,50%). Метиламин и диметиламин также растворяют белковые в-ва, находящиеся между волокнами коллагена. Рассмотрены процессы золения и обезволашивания, а также материалы, применяемые при золении: известь, Na_2S, сульфиды мышьяка, амины, ферменты. Подробно описаны различные методы золения, их преимущества и недостатки. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 3396. З. Лебедева

31187. Влияние кислот и солей на растительное дубление. Часть II. Влияние солей и додубливания миробаланом на химические и физические свойства подошвенной кожи, выдубленной таннидами ивы. Наюдамма, Джаяраман, Кришнан (Effect of acids and salts in vegetable tanning: Part II: The effect of salts and myrobing on the chemical and physical properties of wattle tanned sole leather. Nayudamma Y., Jayaraman K. S., Krishnan T. S.), Bull. Centr. Leather Res. Inst., 1956, **3**, № 5, 191—202 (англ.)

Обсуждаются результаты анализа образцов кожи, выдубленных как описано в части I (см. РЖХим, 1958, 23632). Половина образцов каждой серии додубливали миробаланом и также анализировали. Все соли увеличивают содержание кожевого в-ва и уменьшают содержание вымываемых водой в-в; в сериях I и II хлорид, ацетат, оксалат, лактат, тартрат натрия и калгон уменьшают выход готовой кожи, число продуба и прочность на разрыв. В серии III формиат, цитрат, лактат, ацетат и тартрат натрия, а также калгон увеличивают выход кожи и число продуба. Самое высокое число продуба достигается в серии I при добавке $Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ (лучше в отсутствие NaCl) или при добавке формиата и цитрата натрия в серии III. Додубливание миробаланом в условиях опытов уменьшает выход, кол-во водорастворимых и число продуба, увеличивая кожевое в-во. Додубливание миробаланом дает максим. выход и прочность на разрыв в присутствии цитрата натрия. З. Лебедева

31188. Покрывное крашение в электростатическом поле. Гаал (Fedőfestés elektrosztatikus térben. Gaál Elemér), Bőr-és cipőtechnika, 1957, **7**, № 2, 44—47 (венг.; рез. русск., нем.)

Приведена теория покрывного крашения в электростатич. поле и применение его для крашения кожи. Указан расход краски при покрывном крашении кож в электростатич. поле (4 *кв/см*). Р-ритель в электростатич. поле испаряется в 3—4 раза быстрее, чем без него. **Г. Юдкович**

31189. Опыты сушки наклеенных кож. Кане (Practical experiences with paste drying of leather. Kahne Fritz), Tanner, 1955, **10**, № 4; 12—13; № 5, 15—16; № 6, 23—25 (англ.)

Приведены результаты наблюдений и тщательного контроля партий кож (по 100 шт.) в процессе сушки их в наклеенном состоянии. Методика выработки кож с применением сушки в наклеенном состоянии отличается от нормальной методики выработки хромовых кож. Отсюда разница в характеристике кожи. Кожи, высушенные в наклеенном состоянии (НК), имеют хорошую форму и гладкость. Для придания НК той полноты, которая присуща обычной хромовой коже, требуется ее наполнить синтанами или таннидами, что связано с некоторой потерей площади. Несмотря на это, выход площади НК всегда выше, чем в коже обычной выработки. Указаны трудности, встречающиеся при сушке с наклейкой в результате отрыва к концу сушки краев НК от стекла, образования складок, порчи лицевого слоя при снятии кожи со стекла или при плохой промывке лицевого слоя кожи от приставшего клея, при отволожке НК перед тяжкой и т. д. Хорошие результаты сушка наклейкой дает при обработке кож хром-растительного или растительного дубления с грубым лицевым слоем и при наличии на них складок. Отрицательные результаты получены при сушке наклейкой шведской кожи и хромовых спилков. М. Люксембург

31190. Казеиновые закрепляющие аппретуры для свиных кож с акриловыми покрытиями. Братро (Kazeinowe utrwalanie opretury skór swińskich krytych zywicami akrylowymi. Bratro J.), Przegl. skórzany, 1956, **11**, № 9, 234 (польск.)

31191. Химия в кожевенной промышленности. Применение вспомогательных веществ. Торричелли (La chimica nell'industria del cucio e dei pellami sulluso e sull'abuso degli ausiliari chimici per calzaturificio. Torricelli G.), Ingegneria chim., 1956, 5, № 1, 9—11; Ind. vernice, 1957, **11**, № 3, 63—67 (итал.)

Подробно рассмотрены хим. препараты, применяемые для окончательной отделки обуви и для придания ей блеска. Поверхность кожи перед нанесением цветных покрытий должна быть чистой и гладкой. Для отделки служат препараты на основе восков (природных или синтетич.), смол или парафинов. В Германии принято покрывать кожу еще при выкраивании заготовок спец. защитной пленкой, которая сохраняет поверхность кожи при всех операциях и удаляется лишь перед окончательной отделкой готового изделия. Для придания блеска применяют препараты природного или синтетич. воска; эмульсии смол не рекомендуются, так как кожа от них теряет свою мягкость и гибкость. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 76098. З. Бобырь

31192. Электронномикроскопическое изучение процессов кожевенного производства. 1. Предварительное изучение структуры кожи. Бертон, Рид, Вуд (Electron microscope studies of the processes in leather manufacture. 1. A preliminary study of the structure of leather. Burton D., Reed R., Wood Margaret J.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1956, **40**, № 3, 91—99 (англ.)

Показано, что тонкая структура кожи зависит от вида дубления. Хромовое дубление оказывает более мягкое и равномерное действие на фибриллы коллагена (ФК), чем дубление солями циркония. ФК в коже хром-растительного дубления более полные, чем в коже хромового дубления, и промежутки между ними заполнены большими плотными частицами. Растительное дубление значительно изменяет ФК. Для этого вида дубления характерно наличие больших плотных частиц между ФК. О. М

31193. Растительное дубление. XI. Два новых метода определения кислотности в коже растительного дубления. Бертон, Ма (Vegetable tanning—XI Two new methods for determining the acidity of vegetable tanned leather. Burton D., Ma L.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1955, **39**, № 9, 286—300 (англ.)

От кол-ва и вида связанных и свободных к-т в коже растительного дубления зависит ее устойчивость при хранении при действии т-ры и влаги, смачиваемость, а также некоторые физ. показатели. Поэтому важно определять в коже кол-ва связанных и свободных к-т. Предложены 2 новых методики точного определения свободной к-ты в коже растительного дубления. В первой экстракция сухой кожи производится безвод

органич. р-рителем (метиловым сп.), после чего р-ритель удаляют испарением, а к-ту оттитровывают в водн. р-ре 0,1 н. NaOH (минер. до pH 4, органич. до pH 7). По второму способу высушенную кожу обрабатывают смесью этиленгликоля и изопропилового спирта (1:1), содержащей растворенный ацетат натрия. Через 48 час. кожу отделяют фильтрованием, а фильтрат титруют 0,25 н. HCl. Часть X см. РЖХим, 1957, 46739. М. Люксембург

31194. **Новый метод определения сернокислого магния, применяемого в качестве утяжелителя для кож растительного дубления в Восточной Индии. Митра, Дас** (A new technique for detecting Epsom salt adulteration in East India tanned leathers. Mitra S. K., Das B. M.), J. Roy. Microscop. Soc., 1956 (1957), 76, № 3, 105—106 (англ.)

Кожи растительного дубления из Восточной Индии, продаваемые по весу, часто наполняют сернокислым магнием для увеличения веса (иногда до 25%). Для быстрого обнаруживания фальсификации предлагается метод, основанный на определении характерной формы кристаллов $MgNH_4PO_4$ с помощью микроскопа. З. Лебедева

31195. **Значение pH в кожевенном производстве. Терли** (pH in leather making. Turley H. G.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1957, 52, № 7, 354—360 (англ.)

Подчеркивается значение величины pH коллагеновых волокон для всех процессов кожевенного про-из-ва, особенно если эта величина отличается от pH обрабатывающих жидкостей. При одинаковых pH рабочих жидкостей, но при различных значениях pH волокна могут получаться различные типы кожи. Особенно большое влияние на характер кожи оказывает разница в значении pH волокна и рабочей жидкости для более толстых кож, напр. жестких и юфтевых. Необходимо совершенствовать методы определения pH коллагеновых волокон и широко внедрять их в практику кожевенного произ-ва. З. Лебедева

31196. **Действие технологических процессов на меховую шкурку. Гинцель** (Die Einwirkung der Veredlung auf das Pelzfell. Ginzel A.), Pelzgewerbe, 1957, 8, № 1, 18—28 (нем.)

Приведены основные цели технологич. процессов, применяемых в меховом (сырейно-красильном) про-из-ве; подробно описаны хим. состав и свойства волосяного покрова и кожевой ткани шкурки и влияние на них отдельных технологич. процессов.

Н. Флейснер

31197. **Вода в пушно-меховом производстве. Эрдман** (Die Bedeutung des Wassers in der Rauchwarenzurichtung. Erdmann Hans), Pelzgewerbe, 1957, 8, № 2, 49—54 (нем.)

Качество выпускаемого мехового товара в значительной степени определяется качеством воды. Для мехового произ-ва рекомендуется колодезная вода, в которой отсутствуют взвешенные частицы, остатки сточных вод. Вредными для мехового произ-ва являются соли Ca, Mg, Fe, особенно при крашении меха, вследствие их нейтрализующего действия на различные красители, приводящего к образованию осадков в красильной ванне. При крашении оксидационными красителями применение жесткой воды уменьшает растворимость красителей и вызывает осаждение нерастворимых солей Ca и Mg на волосе, результатом чего является блеклая, лишенная блеска окраска волос. Присутствующие в воде соли Fe при крашении осаждаются на волосе и, действуя как железная протрава, дают более темную и неровную окраску. Постоянную жесткость воды ликвидируют добавлением спец. препаратов (кориаген, трилон), образующих растворимые комплексные соединения с солями Ca и Mg, или ионообменных в-в (пермутит, органолит). В больших установках по умягчению воды ионы Ca и Mg осаждают известью и содой при нагревании. Такую воду при применении для процессов крашения рекомендуется слегка подкислять. Н. Флейснер

31198. **Влияние хромовых дубильных растворов на набухание коллагена. Калин** (Vpliv različnih kromnih strojilnih raztopin na breknenje kolagena. Kalin Samo), Koža i obuća, 1957, 6, № 2, 41—44 (сербохорв.)

Построены кривые набухания кожи в р-рах дубящих солей Cr различной конц-ии с добавлением солей и без них. Дубители можно разделить на 3 группы: вызывающие сильное набухание ($Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ + меласса, смесь сульфатов Cr и Na), среднее набухание ($Na_2Cr_2O_7$ + меласса + H_2SO_4; $Na_2Cr_2O_7 + SO_2$ + смесь муравьиной и щавелевой к-т) и слабое набухание (сульфат Cr с добавлением формиата или оксалата Na или их смеси). На каждом из графиков наблюдается максимум набухания, после которого кривая падает более или менее круто. Наибольшее набухание получено при добавлении Na_2SO_4 к дубильному р-ру, а без Na_2SO_4 при конц-ии Cr_2O_3 40 *г/л*. Эти графики хорошо согласуются с практическими результатами. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 13347. З. Бобырь

31199. **Спектрофотометрические исследования. Часть V. Фотометрическое дифференциальное титрование фенольных групп растительных дубильных материалов. Наюдамма, Нагасиронмани, Рамасвами** (Spectrophotometric studies — part V: differential titration of phenolic groups of vegetable tanning materials by photometric technique. Nayudamma Y., Nagasironmani A., Ramaswamy D.), Bull. Centr. Leather Res. Inst., 1956, 3, № 2, 56—69 (англ.)

Приведены результаты фотометрич. титрования различных таннидов р-ром NaOH по методике, описанной ранее (Bull. Centr. Leather Res. Inst., 1956, 11, 351). Кроме свободных к-т, дубильные экстракты содержат 6—10 фенольных групп с различной степенью ионизации. По изломам кривых определяют кол-во *мэкв* щелочи, которое требуется для титрования индивидуальных фенольных OH-групп и pH, при котором эти группы титруются для различных дубильных экстрактов. Тангенс угла наклона кривых характеризует состояние фенольных групп дубителя и для разных дубителей меняется от 3,0 до 0,58. По этому признаку дубители делят на 3 группы, в которых тангенс угла наклона равен: 1) 3,0—2,0, 2) 2,0—1,0 и 3) ниже 1,0. В первом случае фенольные OH-группы легко, а в последнем трудно ионизируются. Определяется процентное содержание каждой из этих групп по отношению к общему кол-ву всех фенольных OH-групп. Миробалан, диви-диви, сумах и другие содержат фенольные OH-группы, первого и второго типа, гамбир, мангрове — второго и третьего; мимоза и квебрахо — первого, второго и третьего. Полученные результаты позволяют высказать предположения относительно роли различных фенольных компонентов в фиксации и проникновении таннидов. С. Бреслер

31200. **Сырье для приготовления искусственной волокнистой подошвенной кожи для домашней обуви. Сухомел, Мазанек** (Suroviny potřebné pro výrobu umělé vláknité kůže na podešve pro domácí obuv. Suchomel Adolf, Mazánek Miroslav), Kožařství, 1956, 6, № 11, 193—194 (чешск.)

Для приготовления указанной искусств. кожи необходимы следующие в-ва: волокнистое сырье, мягчители, стабилизаторы, пропитывающие в-ва, вулканизующие агенты и коагуляторы. Волокнистым сырьем служит смесь измельченных отходов кожи хромового (2 ч.) и растительного (1 ч.) дубления; мягчителями —

водн. эмульсии смесей асфальта с горным воском, кумароновых смол, парафина и т. д. Для пропитки служит хлоропреновый латекс марки «Свит» с размером частиц 0,5—1 μ; после коагуляции этот каучук обладает хорошими физ.-мех. свойствами, хотя против истирания он менее устойчив, чем термопластич. полимеры. Стабилизаторами для латекса служат продукты конденсации диоксидифенилсульфона с сульфитными щелоками. Для вулканизации применяют 50%-ную суспензию, CaO, MgO или ZnO, для коагуляции — прозрачные (очищ. от примесей) р-ры $Al_2(SO_4)_3$.

З. Бобырь

31201 К. Руководство по устранению пороков хромовой кожи. Хохлов И. И., Хохлов Ю. И., М., КОИЗ, 1957, 168 стр., илл., 8 р. 25 к.

31202 П. Способ дубления кожи типа вельвет. Кшивицкий (Sposób garbowania welwetów. Krzywicki Edward) [Politechnika Warszawska. Zakład Technologii Organicznej. II]. Польск. пат. 36509, 1.02.55

Шкуры, преимущественно молочный опоек, подвергают 2-кратному пикелеванию, а затем дублению комплексными сернисто-серными солями хрома типа $Na_2[(Cr_2(OH)_2SO_3(SO_4)_2]$. Пример. Обеззоленное голье мягчат 2 часа при 37° в ванне, содержащей 200% воды и 3% оропона, чистят, повторно мягчат при 35° в свежей мягчильной ванне (200% воды + 2% оропона), промывают и пикелюют. К ванне, содержащей 12% соли и 150% воды, добавляют муравьиную к-ту (85%-ную), после чего барабан вращают 70 мин. Голье оставляют на ночь в барабане, который утром опять вращают 45 мин. После короткого обтекания голье загружают в дубильный барабан, содержащий 80% воды, 3% соли и 1% хромовых квасцов. Через 1,5 часа добавляют 15% маточного р-ра, приготовленного восстановлением 4% бихромата и 1% сернокислого алюминия мелассой (1,6%) и серной к-той (3,8%). В р-р добавляют 1% муравьинокислого натрия (4 равными порциями через каждые 30 мин.), после чего вращают еще 3 часа и оставляют в жидкости на ночь. Утром после вращения 2—3 часа добавляют в течение 45 мин. 0,5% сульфата. После пролежки 48 час., кожи прессуют, строгают в обоих направлениях, промывают с прибавлением бисульфита натрия и муравьиной к-ты, нейтрализуют $NaHCO_3$, промывают и после обтекания красят. В красильную ванну добавляют сначала ~ 0,3% аммиака, а в конце муравьиную к-ту (50% от веса красителя). Жируют водн. эмульсией, содержащей 8% сульфированного копытного масла, 250% воды (55°), 4% яичных желтков. После пролежки, подвялки при 20°, сушки в течение 3 дней при большом обмене воздуха, следует пролежка в прохладном помещении 4 дня, отволожка, 2-кратная разбивка, подсушка, шлифовка крупнозернистой и мелкозернистой наждачной бумагой.

М. Люксембург

31203 П. Растворитель, смывающий красители с кожи. Саннер (Décapant pour les teintures sur le cuir. Sanner Arthur-Jean-Marie). Франц. пат. 1120410, 5.07.56

Растворитель, смывающий красители с кожи, состоит из 50 *мл* этилацетата, 40 *мл* 95%-ного технич. денатурированного спирта и 10 *мл* р-ра аммиака, смешанных в указанной последовательности. Сохраняется в закрытом бидоне из белой жести. Способ употребления: кожа протирается чистой тряпкой, хорошо смоченной р-рителем. Через короткое время тряпка впитает в себя весь краситель. Рекомендуется употреблять этот р-ритель в случаях, когда надо снять краситель при неудавшемся крашении или перед обновлением краски на старых кожаных предметах.

З. Лебедева

31204 П. Метод придания постоянной извитости волосяному покрову шкур. Рокафор-де-Ламога (Procédé pour conférer une ondulation permanente à des peaux à poils lisses. Rocafort de Lamoga Julian). Франц. пат. 1113445, 29.03.56

Предложен состав для предварительного импрегнирования шкур и спец. машина для обработки шкур. Шкуру пропитывают составом, содержащим р-р аммиака, формальдегид и спирт. р-р синтетич. смолы; напр., на 3 *л* воды берут 0,5 *л* аммиака, 0,25 *л* 40%-ного формалина, 0,25 *л* спирта и 1 *л* р-ра смолы «Printofix PD». Шкуру прессуют между двумя параллельными плитами, верхняя гладкая охлаждается, а нижняя, имеющая соответствующие выступы, нагревается. После сжатия шкуры плиты приводятся в скользящее движение одна относительно другой.

И. Этингоф

31205 П. Обработка волокнистых материалов. Досон, Селле (Treatment of fibrous materials. Dawson William O., Sellet Lucien) [Jacques Wolf and Co.]. Пат. США 2737464, 6.03.56

Продукт конденсации дициандиамида (I), формальдегида (II) и борной к-ты (III) в виде водорастворимой смолы (IV) употребляется для пропитки кожи, различных текстильных материалов и бумаги. В коже IV может быть наполнителем и дубителем, в хлопчатобумажных и белковых текстильных материалах, а также во всех видах искусств. волокна и бумаге — протравой при крашении. IV получают р-цией 1 моля I, 3,6—5,0 молей II и 0,1—1,0 моля III. Напр., 168 вес. ч. (2 моля) I и 648 вес. ч. (37%-ного) II (8 молей) нагревают в течение 3,5 час. с обратным холодильником при 92—95°. Сначала образуется водонерастворимый продукт, который затем переходит в растворимый; 124 вес. ч. (2 моля) III в порошке растворяют при нагревании в 350 вес. ч. воды и прибавляют в реакционную смесь, после чего кипятят при 95° с обратным холодильником еще 2 часа. Можно III вносить в реакционную смесь сразу вместе с I и II. Пример применения IV в качестве наполнителя кожи: 100 вес. ч. кожи растительного дубления промывают в барабане 10 мин. водой при 38—43°. Затем наливают 80% воды той же т-ры и добавляют 8 вес. ч. IV в виде 35%-ного р-ра, барабан вращают 30 мин. и жидкость сливают. После промывки (5 мин.) жируют сульфированным тресковым жиром. Кожа получается очень полная, плотная, мягкая с повышенной прочностью на разрыв и уменьшенным содержанием несвязанных дубящих в-в. Пример применения IV вместо растительного дубителя: 1) обеззоленное, промягченное и промытое голье заливают 10—15% IV (в виде 35%-ного р-ра) и вращают в барабане до получения т-ры сваривания 80—85°. Добавляют 5% NaCl, вращают 10 мин. Прибавляют обычное кол-во серной к-ты и хромовых солей. Дальнейшая обработка как обычно. Эта обработка увеличивает толщину, вес, прочность и нежность лица; 2) 100 вес. ч. пикелеванного голья овчины заливают 100 вес. ч. 2,5%-ного р-ра NaCl, прибавляют 12—20% IV (в виде р-ра) и вращают 4 часа. Затем постепенно повышают pH бикарбонатом натрия или бурой. Дальнейшая обработка протекает обычным путем. Полученная кожа белого цвета очень мягкая, плотная и прочная.

З. Лебедева

31206 П. Способ получения растительного белка. Хесс, Хансен (Verfahren zur Gewinnung von nativem, pflanzlichem Eiweiß. Hess Kurt, Hanssen Ernstgeorg) [Werner Bahlsen]. Пат. ФРГ 960331, 21.03.57

Белок получают обработкой зерен хлебных злаков безводн. жидкостями, осаждающими частицы крахмала и белка; при этом белок выделяется в нативном состоянии. Пример: к 700 *г* пшеничной муки добавляют ~ 2800 *г* смеси, состоящей из 1 объемн. ч. бен-

зола и 5 объемн. ч. хлороформа, полученную суспензию взбалтывают некоторое время, затем с помощью центрифуги отделяют крахмал, а суспензию белка разбавляют бензолом и пропускают вторично через центрифугу для отделения белка. Бензол отделяют перегонкой под вакуумом. Жидкость после отделения белка доводят до плотности 1,384 (при 20°) добавлением хлороформа и используют снова. Ржаную муку обрабатывают этим же способом. Д. Горин

См. также: Кожа. Мех 29290. Защитное колл. действие желатины 28144

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, Ю. С. Липатов*

31207. **Новые работы в области полимеров. Одэра** Кагаку, 1957, 27, № 4, 179—184 (японск.)
Популярная статья.

31208. **Полиэтилены: приготовление, структура и свойства. Аггарвал, Суитинг** (Polyethylene: preparation, structure, and properties. Aggarwal Sundar L., Sweeting Orville J.), Chem. Revs, 1957, 57, № 4, 665—742 (англ.)
Обзор. 550 назв.

31209. **О строении молекул линейных полимеров.** Тадокоро, Кобунси, 1957, 6, № 65, 404—409 (японск.)
Обзор. Библ. 43 назв.

31210. **Структура и инфракрасные спектры поглощения высокополимеров. Тадокоро,** Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 7, 731—741 (японск.)
Обзор. Библ. 99 назв.

31211. **Применение физико-химических методов для характеристики плазмо-протеинов. Шульце** (Anwendung physikalisch-chemischer Methoden zur Charakterisierung des Plasmaproteine. Schultze H. E.), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 3, 262—275, Diskuss. 275—276 (нем.)
Обзор. Библ. 80 назв. Л. Ф.

31212. **Исследование скоростей денатурации арахина и конарахина II. Нейсмит, Вильямс** (A study of the rates of denaturation of arachin and conarachin II. Naismith W. E. F., Williams R. K.), J. Polymer Sci., 1957, 26, № 113, 199—212 (англ.; рез. нем., франц.)

Исследовались скорости денатурации арахина (А) и конарахина II (КА) солянокислым гуанидином (GuHCl) и NaOH (pH 11—12,5). Поскольку денатурация этих белков, очевидно, сопряжена с диссоциацией нативной глобулы на субмолекулы или по крайней мере с образованием очень медленно седиментирующих (в ультрацентрифуге) макромолекул, основной метод анализа сводился к измерениям на седиментационных диаграммах площадей пиков, соответствующих нативным белкам. В ходе денатурации эти площади уменьшаются за счет появления и роста медленно седиментирующих пиков. А более подвержен денатурации обоими реагентами, чем КА. Скорости денатурации V_g во всех случаях уменьшаются при увеличении ионной силы (NaCl). Превращение А в медленно седиментирующий компонент происходит через некоторую промежуточную форму, тогда как в случае КА такая форма не наблюдалась. В случае NaOH V_g обоих белков резко возрастают с т-рой, но при денатурации GuHCl температурный эффект невелик. Из этого следует, что щел. денатурация сопряжена с большой энергией активации; последнее видно также из того, что щел. денатурация полностью необратима в отличие от денатурации гуанидином, где некоторая обратимость имеет место. Кинетич. анализ приводит к заключению, что денатурация А и КА не является р-цией 1-го порядка по отношению к конц-ии белка. Часть I см. РЖХимБх, 1957, 10486. С. Френкель

31213. **Свойства разбавленных растворов поливинилхлорида. Куроива,** Кобунси, 1957, 6, № 62, 256—261 (японск.)
Обзор. Библ. 26 назв.

31214. **Теплота растворения синтетических полимеров. IV. Теплота набухания поливинилового спирта, подвергнутого термической обработке. Оя** (Oya Seigo), Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1955, 12, № 125, 410—413 (японск.)
Часть III см. РЖХим, 1958, 13366.

31215. **Влияние обмена ионов на размер и форму цепных молекул полиэлектролитов. Купер, Уассерман** (Influence of ion exchange on size and shape of chain-like polyelectrolyte molecules. Cooper R. E., Wassermann A.), Nature, 1957, 180, № 4594, 1072 (англ.)

Установлено, что при переходе от Na-соли альгиновой к-ты к Mg-соли наблюдается заметное изменение мол. веса (от 110 000 до 1 250 000) и вязкости, а также влияния градиента скорости сдвига на вязкость. Это показывает, что 2-валентный ион Mg в соединении с карбоксильными группами альгината способствует образованию внутри- и межмолекулярных солевых мостиков, число которых зависит от ориентации цепей альгината в момент ионного обмена и конц-ии. Межмолекулярные связи обусловливают определяемый большой мол. вес, а внутримолекулярные связи — падение вязкости. Ю. Липатов

31216. **О некоторых явлениях перехода в водных растворах поливинилового спирта. Соэя, Коно** (On some transition phenomena in aqueous solution of polyvinylalcohol. Soeya Teruko, Kōno Ryusuke), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 8, 950—954 (англ.)

Исследованы зависимости уд. объема v, скорости ультразвука ν и диэлектрич. постоянной ε от т-ры для разб. водн. р-ров поливинилового спирта. Кривые $v - T$ могут быть представлены в виде двух пересекающихся в точке T_v прямых. T_v линейно возрастает с конц-ией р-ра c. Температурная зависимость, вычисленная из адиабатич. сжимаемости, показывает некоторую аномальную область, средняя точка которой лежит при т-ре T_β. Зависимости T_β и T_v от c совпадают при $c > c_m = 0{,}25$. Кривые зависимости ε от T также имеют перегиб при T_β. Продление кривых $T_v = T_\beta$ выше c_m к значению $c = 1$ дает т-ру стеклования поливинилового спирта 85°. Авторы полагают, что явления, происходящие в разб. р-рах при T_β и T_v, имеют в основе процессы, аналогичные, происходящим при стекловании пластифицированного полимера, причем роль пластификатора играет вода. Предполагается, что при $c < c_m$ р-р имеет сетчатую структуру, которая распадается вблизи T_β; при этом каждая молекула свертывается с образованием внутримолекулярных связей; эти связи рвутся при T_v. При конц-ии $c > c_m$ водн. р-р имеет структуру мол. смеси полимера и пластификатора и

при т-ре $T_\beta = T_v$ происходят процессы такого же характера, как и при стекловании. Теплота межмолекулярного связывания, вычисленная из концентрационной зависимости T_β по ф-ле Ферри (РЖХим, 1955, 25952), равна 12 *ккал/моль*. Ю. Липатов

31217. **Строение студней. 10. Глобулизация каучуков под влиянием добавок к растворам нерастворителей. Зубов П. И., Журкина З. Н., Каргин В. А.**, Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 4, 430—434 (рез. англ.)

Показано, что при прибавлении к р-рам каучуков нерастворителей происходит заметное понижение вязкости р-ров, приписываемое глобулизации молекул, подобной наблюдаемой при введении в р-ры однохлористой серы или галоидов. Глобулярные структуры, получаемые из каучуков при введении метилового спирта, в отличие от глобул, полученных при галоидировании и вулканизации, не являются устойчивыми и разрушаются при удалении нер-рителя. Сообщение 9 см. РЖХим, 1957, 66316. Ю. Липатов

31218. **Новый подход к определению функций распределения, в особенности для полимеров. Альмин, Стенберг** (A new approach to the determination of distribution functions, especially for polymers. Almin Karl Erik, Steenberg Börje), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 6, 936—939 (англ.)

Критикуются существующие методы эксперим. определения весовых функций распределения $y = f(\gamma)$ по любому параметру разделения γ. Кол-во в-ва в фракции $N^0 = p$ находится по ур-нию $W_p = \int_0^\alpha F(\gamma, p) f(\gamma) \cdot d\gamma$, где $F(\gamma, p)$ — функция, определяемая примененной программой фракционирования и использованным физ. или хим. процессом. Автор считает, что в большинстве принятых методов фракционирования с $\gamma \equiv M$ (мол. вес) отсутствует надежная теоретич. или эксперим. основа для определения $F(M, p)$, без чего невозможно определить и $f(M)$. Поэтому следует найти такой метод фракционирования, при котором механизм процесса известен. Анализ распределения растворенного в-ва в противотоке двух несмешивающихся р-рителей показывает, что в этом случае $W_p = \binom{n}{p} \int_0^\infty k^p (1+k)^{-n} f(k)\, dk$, где k — коэф. разделения. Общее число фракций ($p = 0, 1, 2 \ldots n$) равно $n+1$; применяя подходящий приближенный метод, можно определить $f(k)$. Средний мол. вес p-й фракции $\overline{M}_p$ связан с $f(k)$ соотношением $\overline{M}_p{}^a = W_p{}^{-1} \binom{n}{p} \int_0^\infty k^p (1+k)^{-n} f(k) M^a\, dk$, где a — параметр, определяемый условиями метода измерения M_p. Поскольку $f(k)$ известно, удается теперь рассчитать M как функцию k, после чего искомая функция распределения найдется из соотношения $g(M) = f(k)\, dk/dM$. С. Френкель

31219. **К распределению молекулярных весов в полиэтиленах высокого давления. Никола** (Sur la distribution des masses moléculaires dans les polyéthylène «haute pression». (Extr. these doct.). Nicolas L.), Makromolek. Chem., 1957, **24**, № 3, 173—204 (франц.; рез. нем.)

Промышленные образцы полиэтилена (ПЭ) высокого давления были расфракционированы осаждением жидким полиэтиленгликолем (со среднечисленным мол. весом $M = 225$) из горячего (80°) толуольного р-ра. В этих условиях ПЭ выпадает в виде жидкого разб. коацервата, содержащего 3—4% полимера в случае фракций высокого мол. веса M и 12—15% в случае легких фракций. На основе сравнительно гомог. фракций, полученных путем переосаждений по «схеме треугольника», были выведены соотношения между M и $[\eta]$. M определялся осмометрически в ксилоле при 80°. В тетралине при 80° $[\eta] = 0{,}88 \cdot 10^{-3}\, M^{0{,}635}$ и в декалине при 70° $[\eta] = 0{,}68 \cdot 10^{-3}\, M^{0{,}675}$ при M до 200 000. Более тяжелые фракции содержат присущий ПЭ высокого давления микрогель, и для них $[\eta]$ практически не зависит от M, определяясь исключительно наличием этой примеси. С поправкой на гетерогенность отдельных фракций построены дифференциальные кривые распределения для 9 исследованных ПЭ при M до 300 000, т. е. без высокомолекулярного хвоста, который должен был бы характеризовать микрогель. Даже в этих условиях кривые исключительно асимметричны, значения M_w/M_n (M_w — средневесовой мол. вес) в среднем $\sim 3{,}5$. Для нефракционированных ПЭ в ксилоле найдено, что при 75° $[\eta] = 1{,}90 \cdot 10^{-3}\, M_n^{0{,}61}$. С. Френкель

31220. **Изменение распределения молекул по размеру при созревании различных масс щелочной целлюлозы. Мукояма, Ямада**, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 9, 1072—1074 (японск.)

31221. **Вязкость растворов полиэлектролитов. Собуэ, Табата**, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 8, 884—886 (японск.)

31222. **Вязкость разбавленных растворов Na-карбоксиметилдекстрана. Уолл, Уинтер** (The viscosity of dilute solutions of sodium carboxymethyl dextran. Wall Robert A., Winter Stephen S.), J. Polymer Sci., 1957, **26**, № 113, 245—246 (англ.)

Измерена вязкость р-ра Na-карбоксиметилдекстрана конц-ией до 0,08 *г/дл*. В этой области приведенная вязкость линейно возрастает с конц-ией и не проявляет характерного для высокомолекулярных полиэлектролитов максимума. Карбоксиметилдекстран был получен взаимодействием декстрана с монохлоруксусной к-той в присутствии 20%-ного NaOH; степень замещения составляла 0,162; степень нейтр-ции 76,5%. Константа Хаггинса полимера равна 2,35, что указывает на конфигурацию жесткого стержня, несмотря на высокую разветвленность декстрана. Ю. Липатов

31223. **Вязкость и упругость концентрированных высокомолекулярных растворов. Такэмори**, Буссэйрон, 1956, № 98, 165—174 (японск.)

31224. **Желатинизация концентрированных растворов поливинилового спирта. Маэда, Каваи, Касегава.** Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 7, 809—813 (японск.)

31225. **Связь между концентрацией и вязкостью для концентрированных растворов поливинилового спирта в тетрагидрофуране. Йосиока** (Yoshioka Tomio), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 8, 936—938 (японск.)

31226. **О декстране. III. Влияние солей на растворимость частично деградированного декстрана в водно-спиртовом растворе. Лацко, Малек** (O dextranu. III. Vliv solí na rozpustnost částečně degradovanéhi dextranu ve vodně alkoholickém roztoku. Lacko Ladislav, Málek Jiří), Chem. listy, 1957, **51**, № 2, 349—351 (чешск.). Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 4, 1110—1113 (нем.; рез. русск.)

Изучена растворимость декстрана в присутствии солей в водно-спирт. р-ре (40% спирта). При низких конц-иях KCl, KBr, KJ и KCNS растворимость декстрана повышается с возрастанием ионной силы. Для фосфата калия (pH 7) и у указанных солей, за исключением роданида, при более высоких конц-иях наблюдается высаливающий эффект. Высаливающий эффект

роданида до ионной силы 1,68 не наблюдался. Зависимость растворимости от ионной силы аналогична наблюдаемой при высаливании белков. Высаливающая способность исследуемых ионов подчиняется ряду Гофмейстера. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 8768.

Л. Матоушек

31227. **Исследование тонкой структуры высокополимеров при помощи рентгеновских лучей. Сакурада** (Sakurada Ichiro), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 7, 741—746 (японск.)

31228. **Структурный анализ полимерных углеводородов. I. Абрахамсе, Булхаувер, Ватерман** (Strukturanalyse von Kohlenwasserstoffpolymeren. I. Abrahamse J. C., Boelhouwer C., Waterman H. I.), Brennstoff-Chemie, 1957, 38, № 11-12, 183—186 (нем.)

Проведена полимеризация ряда циклич. углеводородов: циклопентена, циклогексена, аллилбензола, тетралина и стильбена — с использованием как катализаторов силиковольфрамовой к-ты и $AlCl_3$. Продукты полимеризации были подвергнуты гидрированию при 250—290° над никель-кизельгуровым катализатором. Для полученных насыщ. полимеров определены уд. и мол. вес, кинематич. вязкость, поверхностное натяжение и элементарный состав. Различными методами определено среднее кол-во бензольных колец в молекуле. Для структурного анализа смесей насыщ. циклич. углеводородов в ряде случаев могут быть применены те же методы, что и при анализе минер. масел. Наиболее применимы методы определения уд. рефракции и мол. веса, а также «метод $v_k - n - d$», основанный на определении кинематич. вязкости v_k, показателя преломления n и плотности d. По практич. соображениям применение «метода $v_k - n - d$» ограничивается продуктами с $v_k < 3{,}0$.

В. Загребельная

31229. **Влияние молекулярной структуры на свойства синтетических волокон. О влиянии ароматического ядра. Собуэ** (Sobue Hiroshi), Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1956, 14, № 7, 423—427 (японск.)

31230. **Исследование полиэтилена методом ядерного магнитного резонанса. Ремпел, Уивер, Сандс, Миллер** (Nuclear magnetic resonance studies of polyethylene. Rempel R. C., Weaver H. E., Sands R. H., Miller R. L.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 10, 1082—1089 (англ.)

Исследован ядерный магнитный резонанс (ЯМР) трех образцов полиэтилена (I) в интервале т-р от −190 до +120°. Линии ЯМР состоят из узкого пика, приписываемого аморфным областям, и размытого максимума, приписываемого кристаллич. участкам I. Узкие пики характеризуются наличием длинных «хвостов», различных у разных образцов I. Эти хвосты обусловлены некоторым типом движения, дающим неполное ротационное усреднение и связанным, вероятно, с наличием точек разветвления. Изменение ширины линий обоего рода с т-рой указывает на существование двух точек перехода в аморфной и одной в кристаллич. областях. Энергии активации E_a для аморфного перехода вблизи 0° хорошо согласуются с E_a, вычисленными по вязкости I в расплаве. Из этого следует, что данный переход связан с движениями, очень сходными по природе с движением атомных ядер в жидкостях. Данные ЯМР используются для интерпретации трех областей дисперсии, выявляемых с помощью динамическо-механич. измерений. Вблизи — 100° аморфные участки I претерпевают переход, связанный главным образом с размораживанием вращения линейных сегментов цепочек I. Между −35 и 0° (в зависимости от образца) начинается движение аморфных сегментов, содержащих ветвления. Наконец, вблизи 60—100° начинается заметное движение сегментов в кристаллич. участках. Предложен новый метод разделения линий ЯМР на их составляющие и определены относительные кол-ва подвижных и фиксированных ядер. Методом ЯМР можно различить именно эти два состояния ядер, но нельзя определить (в отличие от рентгенографич. метода) непосредственно степень кристалличности I.

Я. Френкель

31231. **Изучение с помощью ядерного магнитного резонанса влияния вулканизации на натуральный каучук. Осима, Кусумото** (Oshima Keiichi, Kusumoto Hazime), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 7, 806—809 (японск.)

Методом ядерного магнитного резонанса в поле 6090 *гс* (неоднородность поля 0,05 *гс*) в области т-р от —196 до +150° исследована вулканизация смеси НК-ускоритель ZnO-S.

Ли Мен-юн

31232. **Влияние разбавителей на температуру плавления кристаллических областей в простой и задубленной шкуре коровы. Уитнауэр, Фи** (Effect of diluents on fusion temperature of the crystalline regions in plain and tanned cowhide. Witnauer Lee P., Fee Jeanne G.), J. Polymer Sci., 1957, 26, № 113, 141—150 (англ.; рез. нем., франц.)

Исследованы т-ры плавления t_m простой и задубленной коровьей шкуры, содержащей различные кол-ва разбавителей в виде этиленгликоля, формамида, фенола и воды. t_m определялась по т-ре сокращения образцов шкуры при нагреве их вблизи t_m со скоростью 0,5 град/мин. Дубление шкуры осуществлялось растительным таннином и формальдегидом. Во всех исследованных случаях t_m возрастает с уменьшением кол-ва разбавителя в согласии с теорией депрессии т-ры плавления полимеров, развитой Флори. Плавление кристаллитов в шкуре, не содержащей разбавителя, не обнаруживается экспериментально; найденное экстраполяцией на нулевое содержание разбавителя значение t_m составляет для чистой шкуры 145°, для задубленной таннином 120° и для задубленной формальдегидом 151°. Различие t_m задубленных образцов указывает на то, что растительный таннин действует одновременно как разбавитель, уменьшая стабильность кристаллитов. Повышение t_m в результате дубления свидетельствует об уменьшении числа доступных разбавителю групп в аморфных областях за счет сшивания. Из полученных данных определены теплоты плавления ΔH_u; для шкуры, содержащей гликоль, формамид и фенол, ΔH_u равно соответственно 2200, 1600 и 1800 *кал/моль*. Аналогичные значения имеют и задубленные образцы. Для шкуры, содержащей воду, $\Delta H_u = 7200$ *ккал/моль*. Вычислены также энтропии плавления в исследованных случаях. Причины различий ΔH_u неясны.

Ю. Липатов

31233. **Явление перехода у высокомолекулярных веществ. 3.4. О точке плавления поливиниловых спиртов. Яно, Сома** Буссэйрон кэнкю, 1956, № 94, 163—172, 173—180 (японск.)

Часть 2 см. РЖХим, 1956, 43410.

31234. **Совместимость и несовместимость высокополимеров. Каваи** (Kowai Toru), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 7, 779—785 (японск.)

Обзор. Библ. 63 назв.

31235. **Вязко-упругие свойства высокомолекулярных соединений и молекулярная теория. Фурукава** Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1956, 5, № 29, 95—102 (японск.)

31236. Динамический модуль Юнга и пьезоэлектрическая константа старых древесных материалов. Фукада, Ясуда, Кохара, Окамото (Fukada Eiichi, Yasuda Shigeo, Kohara Jiro, Okamoto Hajime), Кобаяси ригаку кэнкюсё хококу, Bull. Kobayashi Inst. Phys. Res., 1956, 6, № 2-3, 104—107 (японск.; рез. англ.)

Измерены динамич. модуль Юнга (ДМ) и пьезоэлектрич. константа (ПК) старых древесных материалов. С увеличением возраста дерева до ~ 300 лет ДМ и ПК увеличиваются, затем постепенно уменьшаются. Линейное соотношение между ДМ и ПК указывает на зависимость ДМ и ПК от степени кристалличности целлюлозы. Изменение ДМ и ПК древесных материалов при старении может быть объяснено кристаллизацией и тепловой диссоциацией молекул целлюлозы.

Резюме авторов

31237. Релаксация напряжения серных вулканизатов. Некоторые замечания по недавно опубликованной статье Тобольского. Берри, Уотсон (The stress relaxation of sulfur vulcanizates. Some notes on a recent review article by Tobolsky. Berry J. P., Watson W. F.), J. Polymer Sci., 1957, 25, № 111, 493—494 (англ.)

Авторы считают неправильным основное ур-ние (2) работы Тобольского (РЖХим, 1957, 8281) и ссылаются на данные своей работы (РЖХим, 1956, 50985), показывающие, что происходит разрыв поперечных связей в серных вулканизатах.

А. Сидорович

31238. Замечание в ответ на статью «Релаксация напряжения серных вулканизатов. Некоторые замечания по недавно опубликованной статье Тобольского» Уотсона и Берри. Тобольский (A note in answer to «The stress relaxation of sulfur vulcanizates. Some notes on a recent review article by Tobolsky» by Watson and Berry. Tobolsky Arthur), J. Polymer Sci., 1957, 25, № 111, 494—497 (англ.)

Автор считает ошибочным заключение Уотсона и Берри (см. пред. реф.), что в серных вулканизатах рвутся поперечные связи и в доказательство этого приводит ряд данных, которые показывают, что разрыв поперечных связей менее вероятен, чем разрыв вдоль цепи.

О. Сидорович

31239. Дополнение к статье «Релаксация напряжения серных вулканизатов. Некоторые замечания по недавно опубликованной статье Тобольского». Берри, Уотсон (Addendum to «The stress relaxation of sulfur vulcanizates. Some notes on a recent review articel by Tobolsky». Berry J. P., Watson W. F.), J. Polymer Sci., 1957, 25, № 111, 497—498 (англ.)

См. пред. реф.

31240. Упругооптические свойства полистирола в стеклообразном состоянии. I. Влияние ориентации молекул. Андрюс, Радд. **II. Влияние температуры.** Радд, Герни (Photoelastic properties of polystyrene in the glassy state. I. Effect of molecular orientation. Andrews R. D., Rudd J. F. II. Effect of temperature. Rudd J. F., Gurnee E. F.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 10, 1091—1095; 1096—1100 (англ.)

I. Влияние ориентации молекул на упругооптич. коэф. k (отношение двулучепреломления Δn к приложенному напряжению) полистирола исследовалось при 24° с использованием моноволокон различных степеней ориентации. Высокие степени ориентации получались холодной вытяжкой. Оптич. измерения производились в поляризационном микроскопе с компенсатором Сенармона. Δn, которое можно считать показателем мол. ориентации, сильно зависит от k; k линейно убывает от +10 брюстеров при $\Delta n = 0$ (исходный материал) до +4 при $\Delta n = -0{,}04$. Модуль Юнга E также зависит от ориентации, нелинейно возрастая с ней от $3 \cdot 10^3$ до $4{,}3 \cdot 10^3$ *кГ/мм²* в тех же пределах Δn. Произведение $g = kE$ (деформационно-оптич. коэф.) убывает с Δn нелинейно и в меньшей степени, чем кривая $k(\Delta n)$ (от +0,03 до +0,017 в тех же пределах Δn). Поскольку в ориентированных волокнах упругооптич. константы и E представляют собой анизотропные характеристики, то полученные авторами значения относятся лишь к случаю, когда нагрузка приложена в направлении оси ориентации.

II. Влияние т-ры на k исследовалось при 12 различных т-рах от —195 до +24° для неориентированных листков полистирола. k убывает от +17 брюстеров при —195° до +10 при комнатной т-ре. Измерен также E в функции т-ры, изменяющийся от $4{,}5 \cdot 10^3$ до $3{,}3 \cdot 10^3$ *кГ/мм²*. Произведена численная оценка k для модели беспорядочно распределенных в упругой среде дисков, изображающих фенильные группы полистирола. При приложении нагрузки диски ориентируются и оказывается, что $k = 4\pi(n^2+2)^2 N\varrho(1+\nu)(\delta_1-\delta_2)/45nME$, где n — средний показатель преломления, N — число Авогадро, ϱ — плотность, M — мол. вес мономера, ν — коэф. Пуассона и $\delta_1 - \delta_2$ — анизотропия поляризуемости фенильных групп. Рассчитанные таким образом k примерно вдвое превышают эксперим. значения, что, учитывая грубость модели, может быть признано удовлетворительным результатом.

С. Френкель

31241. Высокотемпературная тензометрия и ее применение к аморфному полиэтилентерефталату. Фостер, Хип (High-temperature tensometry and its application to amorphous polyethylene terephthalate. Foster E. L., Heap H.), Brit. J. Appl. Phys., 1957, 8, № 10, 400—402 (англ.)

Исследована зависимость напряжения от деформации полиэтилентерефталата в области высокоэластичности. Аппаратура сконструирована таким образом, что измерения начинались не позднее чем через секунду после нагрева. При этом спонтанная кристаллизация сводилась к минимуму. Измерения показали, что при небольших скоростях деформации кривые напряжение — деформация имели вид, типичный для вязкоэластич. тела, но при больших скоростях кривые имели характерную S-образную форму, типичную для полимеров со стабильной сеткой. Такое усиление в-ва приписывается образованию кристаллитов. Для колич. описания явления вводится «характеристич.» кривая, за которую принимается кривая, проходящая через точку с напряжением $7 \cdot 10^7$ *дн/см²* при удлинении в 500%. Скорость деформации, соответствующая этой кривой называется «характеристической» скоростью. Напряжение в точке перегиба «характеристической» кривой называется «характеристическим» напряжением. Показано, что «характеристическое» напряжение не зависит от т-ры, а логарифм «характеристической» скорости пропорционален обратной абс. т-ре.

Т. Хазанович

31242. Кривая коэффициент растяжения — температура для пленок полиэтилентерефталата. Яно Буссэйрон кэнкю, 1956, № 95, 147—149 (японск.)

31243. Разрыв и прочность высокополимерных материалов. Гото, Аида (Goto Rempei, Aida Hirosi), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 7, 768—773 (японск.)

Обзор. Библ. 42 назв.

31244. Влияние химического состава полиэфиров на механизм течения. Такаянаги Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 1, 49—54 (японск.)

31245. Диффузия в полиэтиленах. I. Кинетика десорбции из тонкой пластинки. Мак-Колл. **II. Десорбция воды.** Мак-Колл, Амброз, Ланца (Diffusion in ethylene polymers. I. Desorption kine-

tics for a thin slab. McCall D. W. II. Desorption of water. McCall D. W., Ambrose J. F., Lanza V. L.), J. Polymer. Sci., 1957, 26, № 113, 151—164, 165—169 (англ.)

I. Разработан метод определения коэф. диффузии *D* в полимерах, основанный на измерении потери веса со временем насыщенной жидкостью пластинки при десорбции. В случае, когда *D* является функцией конц-ии жидкости в полимере *C*, решение нелинейного дифференциального ур-ния диффузии может быть произведено предлагаемым автором численным методом. С помощью вычислительной машины построены кривые распределения конц-ий в пластинке при десорбции, необходимые для расчета *D*. Изучена десорбция бензола и *н*-гексана из пластинок двух образцов полиэтилена: полученного при высокой т-ре и давлении, с сильно разветвленными цепями и степенью кристалличности $\sim 70\%$ (I) и полученного при низком давлении, с неразветвленными цепями, кристаллического более чем на 90% (II). Отношение растворимости бензола и гексана в I к растворимости в II близко к трем, т. е. к отношению кол-в аморфной фазы в полимерах. Диффузия идет только в аморфных областях полимера. *D* экспоненциально растет с *C*, что указывает на линейное уменьшение энергии активации с *C*. По-видимому, с ростом содержания жидкости увеличивается доля аморфных областей в полимере. Окисление I вальцеванием при 160° в течение 3 час. мало влияет на величину *D*.

II. Растворимость воды C_0 в образцах полиэтилена I и II $< 0{,}05$ *мг/г* и *D* не может быть определен. В окисленном I $C_0 = 0{,}11$ *мг/г* и $D = 1\text{—}1{,}5 \cdot 10^{-7}$ *см²/сек*; по-видимому, *D* пропорционален $1/C$. В составе для изоляции кабелей, содержащем 1,5% бутилкаучука и 0,07% дифенилпарафенилендиамина, $C_0 = 0{,}21$ *мг/г* и *D* того же порядка, что и в I.

И. Слоним

31246. **Изменение электропроводности полимеров во время и после облучения. Амамия, Ватанабэ** (Amemija Ayao, Watanabe Tsutomu), Оё буцури, J. Appl. Phys., Japan, 1957, 26, № 7, 293—299 (японск.)

Обзор. Библ. 24 назв.

31247. **Излучение при разрыве адгезионных связей между высокополимером и стеклом. Вильямс** (Radiation due to adhesive breaks between high polymers and glass. Williams R. C.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 9, 1043—1048 (англ.)

Исследованы описанные Карасевым, Кротовой и Дерягиным (РЖФиз, 1954, 666) явления, происходящие при разрыве адгезионных связей между полимером (поливинилтолуол, полистирол) и стеклом. Отделение полимера от стекла в интервале т-р 90—60° сопровождалось вспышками видимого света, постепенно уменьшавшимися по интенсивности и числу. Излучение исследовалось при помощи фотоумножителя (в схеме с пятиканальным дискриминатором высот импульсов) и спектрографически. Продолжительность отдельных вспышек 1—4 μсек. Время, в течение которого можно было наблюдать вспышки, доходило до 2,5 часа. Спектр излучения состоит из двух полос: между 5780 и 6400 А (более интенсивная) и между 5200 и 5600 А. Наблюденное явление объясняется люминесценцией стекла под действием электронов, вырванных из полимера полем двойного электрич. слоя, образующегося при отрыве полимера от стекла. Максим. энергия вспышки 66 *Мэв*, что соответствует излучению 4350 фотонов со средней энергией 2,3 *эв* каждый из электронов с энергией 10 *кэв*.

Т. Хазанович

31248. **Температурная зависимость статического электричества, наблюдаемого при отдирании полимерных пленок от стекла. Кобатаке, Иноуэ** (Temperature dependence of static electricity observed during peeling of polymer films from glass. Kobatake Yonosuke, Inoue Yukihiko), Kolloid-Z., 1957, 154, № 2, 168—169 (англ.)

Исследованы пленки сополимера винилхлорида с винилацетатом в соотношении 85 : 15 и смеси поливинилацетата с нитроцеллюлозой, 40 : 60, приготовленные методом полива из ацетонового р-ра с последующим отдиранием от стекла при различных постоянных т-рах и относительной влажности $< 45\%$. Возникающий заряд измерялся при помощи статич. электрометра. Приводятся графики зависимости величины статич. заряда и модуля упругости от т-ры, между которыми наблюдается параллелизм. Установлено, что величина статич. заряда не зависит от скорости отдирания пленки от стекла. Автор полагает, что условием возникновения статич. электричества является ориентация полимерных молекул на поверхности. Подобные результаты были получены для пленок поливинилацетата на ртути, сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой на стекле и др.

И. Вишняков

31249. **Синтетическая химия высокомолекулярных соединений. Ивакура**, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, 11, № 1, 53—61 (японск.)

31250. **Теория мостиковых реакций. Онва** Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1957, 30, № 3, 196—205 (японск.)

31251. **Азоксисоединения как фотохимические источники радикалов. Брейтенбах, Фриттум** (Azoxyverbindungen als photochemische Radikalquellen. Breitenbach J. W., Frittum H.), J. Polymer Sci., 1957, 24, № 106, 300—301 (нем.)

При облучении чистого акрилонитрила (I) или в присутствии *м,м'*-азостирола длинноволновым УФ-светом или видимым светом (463 μ) при 20° полимеризация не наблюдается. В присутствии *м,м'*-азоксистирола наблюдается полимеризация I. В присутствии $5{,}05 \cdot 10^{-5}$ или 1,01 моля азоксибензола на 1 моль I за 1,5 часа полимеризуется 0,65 и 0,75% I соответственно. Азобензол полимеризацию I в этих условиях не вызывает. На полимеризацию I в присутствии динитрила азоизомасляной к-ты азобензол влияния не оказывает. Сделан вывод, что в указанных условиях облучения фотохимически активной является азоксигруппа (а не азогруппа или двойная связь винилового соединения).

Р. Милютинская

31252. **Исследование полимеризации. XII. Влияние солей на полимеризацию акрилонитрила. Бамфорд, Дженкинс, Джонстон** (Studies in polymerization. XII. Salt effects on the polymerization of acrylonitrile in non-aqueous solution. Bamford C. H., Jenkins A. D., Johnston R.), Proc. Roy. Soc., 1957, A241, № 1226, 364—375 (англ.)

Исследована кинетика полимеризации акрилонитрила (I) в р-ре N, N-диметилформамида при 60° в присутствии LiCl, $LiNO_3$ и $LiClO_4$. Скорость полимеризации и мол. веса образующегося полимера пропорциональны конц-ии LiCl в степени 0,5; $LiNO_3$ и $LiClO_4$ оказывают на полимеризацию значительно меньшее влияние, чем LiCl, особенно $LiClO_4$. Методом прерывистого освещения определена средняя продолжительность жизни полимерных радикалов и на основе полученных данных рассчитаны значения констант скоростей р-ций роста k_p, обрыва k_0 и передачи через CBr_4 $k'_{пер}$ и триэтиламин $k''_{пер}$; в отсутствие LiCl $K_p = 1960$, $K_0 = 7{,}82 \cdot 10^8$, $k'_{пер} = 100$, $k''_{пер} = 368$; при конц-ии LiCl 0,294 *моль/л* $k_p = 3680$, $K_0 = 7{,}29 \cdot 10^8$, $k'_{пер} = 188$, $k''_{пер} = 445$ *л/моль. сек.* Полученные результаты авторы объясняют образованием

комплекса между полимерным радикалом и ионами соли, вследствие чего возрастает реакционная способность радикала. Отмечается, что в некоторых случаях наблюдается анионная полимеризация I, катализированная добавленной солью. Часть XI см. РЖХим, 1957, 74625.

А. Праведников

31253. **Влияние молярных соотношений диметиланилина и перекиси бензоила на скорость полимеризации метилметакрилата в растворе.** **Такацуги** Kogё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 2, 260—261 (японск.)

31254. **Окислительно-восстановительные системы для инициирования радикальных процессов. Сообщение 4. Окислительно-восстановительные системы для инициирования полимеризации в углеводородных средах. Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А., Рабинович М. Б., Сообщение 5. Окислительно-восстановительные системы для структурирования каучуков в углеводородных растворах. Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А., Рейх В. Н.,** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 6, 702—710, № 7, 851—857

4. Гидроперекись изопропилбензола (I) с бензоином (II) или нафтенатом Fe(3+) (III) не реагирует при т-ре < 60°; выше 100° III ускоряет распад I; р-ция между I и II (конц-ии по 0,02 *M*) при 20—60° протекает только в присутствии III (0,002 *M*) и подчиняется ур-нию 2-го порядка; энергия активации (*E*) 18 *ккал/моль*. Распад перекиси бензоила (IV) при 20—25° протекает быстрее в системе IV—II—III, чем в IV—III — диэтилдиоксималеат (V). Восстановление III протекает по ур-нию: $2Fe(RCOO^-)_3 + -CHOH-CO- \rightarrow 2Fe(RCOO^-)_2 + -CO-CO- + 2RCOOH$. Р-ция III + II подчиняется ур-нию 2-го порядка, *E* = 19,7 *ккал/моль* (20—40°). Р-ция III + V протекает значительно быстрее (за 10 мин. при 20° на 70%). Нафтенат Fe(2+) окисляется I и IV практически мгновенно даже при низких т-рах. Делается вывод о том, что скорость распада I и IV определяется скоростью восстановления III. Применением системы I—V—III можно значительно повысить скорость полимеризации стирола при 50° по сравнению со скоростью при использовании только I и системы I—V (с системой I—III скорость меньше, чем с I). При полимеризации стирола (70° и выше) в присутствии системы I ($6,6 \cdot 10^{-2}$ *M*) — нафтенат металла ($6,6 \cdot 10^{-2} - 6,6 \cdot 10^{-6}$ *M*) найдено, что для каждого металла существует оптимальная конц-ия, выше которой р-ция протекает вначале тем быстрее, чем больше конц-ия нафтената, но останавливается при достижении меньшей глубины полимеризации, что связано с полным израсходованием I. Нафтенаты металлов по ускоряющему действию на полимеризацию при 70° при конц-иях ниже оптимальной располагаются в ряд: Co > Cu > Pd > Mn > Pb > Ag > Cr > Ni > Fe. Энергия активации распада I в этилбензоле 28,0 *ккал/моль* (140—160°); в присутствии нафтената Co 20,1 *ккал/моль* (40—60°). На 1 моль нафтенатов Cu, Co и Pd распадается > 1000 молей I.

5. Окислительно-восстановительные системы (окислители: I и IV, восстановители: II, III, V, триэтилентетрамин (VI), меркаптобензотиазол (каптакс) (VII), дибензотиазолдисульфид (VIII), дифенилгуанидин (IX), SO_2 и H_2S использованы в качестве источника свободных радикалов для инициирования р-ции структурирования (С) полибутадиенового каучука (4,5%-ный р-р в этилбензоле) при 20°. С оценивалось по возрастанию вязкости р-ра во времени или по времени образования геля. Системы IV—V, IV—III, IV—III, IV—VI не вызывают С. В присутствии систем IV—V—III, IV—II—III, IV—IV—III, II—VI, I—VII, I—VII—IX, I—VIII—IX, I — SO_2, I — H_2S. При наличии в реакционном объеме ограниченного кол-ва воздуха вязкость р-ра вначале уменьшается, а затем в некоторых случаях возрастает, что связывается с прохождением двух конкурирующих цепных р-ций (С и окислительной деструкции). Сообщение III см. РЖХим, 1958, 440.

Т. Гриценко

31255. **Полимеризация, инициированная окислительно-восстановительными системами, содержащими металл. Сообщение I. Об ускорении полимеризации метакрилатов с помощью окислительно-восстановительных систем, содержащих металл. Сообщение 2. Действие органических соединений меди на полимеризацию метакрилатов. Сообщение 3. Гидроперекиси, образующиеся при высушивании жирных масел и их полимеризующее действие. Штрубелль** (Über die Polymerisation mit Hilfe von Metall-Redox-Systemen. 1. Mitt. Über die mit Hilfe von Metall-Redox-Systemen beschleunigte Polymerisation von Mehtakrylaten. 2. Mill. Über die Wirkung von kupferorganischen Verbindungen auf die Polymerisation von Methakrylaten. 3. Mitt. Über die bei der Trockunug fetter Öle sich bildenden Hydroperoxyde und deren die Polymerisation auslösende Wirkung. Strubell W.), Plaste und Kautschuk, 1956, 3, № 9, 203; 1957, 4, № 3, 92; 117 (нем.)

1. По возрастанию вязкости метилметакрилата (I) (80 *г*) во времени в присутствии системы перекись бензоила (II) (1,210 и 1,818 *г*) — бензоин (III) (1,060 и 1,590 *г*) — пропионилацетонат металла (0,060 и 0,090 *г*) (рецепты *A* и *B* соответственно) дана приближенная оценка каталитич. активности ионов металлов Cu, Fe, Ni, Pb, Mn, Hg и Co. Скорость полимеризации (П) увеличивается с увеличением кол-ва пропионилацетонатов всех металлов, кроме Cu (наблюдается обратная зависимость) и Ni (скорость не изменяется).

2. Система II—III — пропионилацетонат Cu (IV) (или ацетилацетонат) при постоянном отношении кол-в компонентов использована для инициирования П I (80 *г*). При малых кол-вах II (0,2017 *г*), III (0,1767 *г*) и IV (0,010 *г*) П не происходит.

3. I медленно полимеризуется в присутствии IV. Добавка в систему I—IV продутого воздухом льняного масла ускоряет П I; предполагается, что это вызвано наличием в масле гидроперекисей.

Т. Гриценко

31256. **Полимеры акролеина. Сообщение. 6. Полимеризация акролеина в водной среде под действием окислительно-восстановительных систем. Шульц, Шердрон, Керн** (Die Redox-Polymerisation des Acroleins in wäßrigem Medium. Polymere Acroleine. 6. Mitt. Schulz Rolf C., Cherdron Harald, Kern Werner), Markomolek. Chem., 1957, 24, № 2, 141—151 (нем.; рез. англ.)

Изучалась полимеризация (П) акролеина (I) в водн. р-ре в присутствии 14 окислительно-восстановительных систем с различным порядком дозировки компонентов при 20°. Кинетич. зависимости изучались с системой персульфат K (II) — $AgNO_3$ т-ра 0°—40° конц-ии I ⩽ 30 об.% и II 0,0095—0,090 *M*, отношение кол-в молей II : $AgNO_3$ = 1 : 1). Выход полимера за 45 мин. пропорционален $([S_2O_8^{2-}][Ag^+])^{1/2}$ и конц-ии I (до области насыщения, далее выход падает). При повышении т-ры от 0° до 20° выход возрастает, при дальнейшем повышении до 40° — уменьшается (предполагается, что быстро исчерпывается система II — $AgNO_3$). Приведенная вязкость р-ров полимера в водн. р-ре SO_2 сильно уменьшается с увеличением т-ры П, растет с ростом конц-ии I, проходя через максимум в области насыщения р-ра I, и обратная ее величина линейно растет с ростом $([S_2O_8^{2-}][Ag^+])^{1/2}$. Содержание карбонильных групп в полимере мало зависит от т-ры П. В этих условиях П I имеет общие

черты с виниловой П, протекающей по радикальному механизму. Сообщение 5 см. РЖХим, 1957, 77288.

Т. Гриценко

31257. **Кинетика каталитической полимеризации. Часть VI. Полимеризация при катализе хлоруксусными кислотами. Часть VII. Кинетика полимеризации стирола при катализе ди- и трихлоруксусной кислотами. Часть VIII. Строение полистирола, полученного в присутствии ди- и трихлоруксусной кислот. Часть IX. Состояние хлоруксусных кислот в растворе. Часть X. Механизм полимеризации стирола при катализе хлоруксусными кислотами. Браун, Матисон** (The kinetics of catalytic polymerisations. Part VI. Polymerisations catalysed by the chloroacetic acids. Part VII. Kinetics of the polymerisation of styrene catalysed by di- and tri-chloroacetic. Part VIII. The constitution of polystyrene formed by di- and tri-chloroacetic acid catalysis. Part IX. The state of the chloroacetic acids in solution. Part X. The mechanism of the polymerisation of styrene catalysed by chloroacetic acids. **Brown C. P., Mathieson A. R.**), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3608—3611; 3612—3620; 3620—3624; 3625—3630; 3631—3639 (англ.)

VI. Изучались р-ции CCl_3COOH (I) (конц-ия до 20%) с ненасыщ. соединениями (НС) при 20°; в случае медленной р-ции использовались р-рители: дихлорэтан (II) или нитрометан (III). НС с изолированной двойной связью (ДС) присоединяют I с образованием трихлорацетатов по правилу Марковникова. В случае НС с сопряженными ДС идет как присоединение, так и полимеризация (П). Если ДС находится в сопряжении с фенильной группой, происходит только П. В случае виниловых эфиров в основном идет присоединение. При наличии сильноэлектрофильных заместителей при ДС ни П, ни присоединения не происходит.

VII. Изучалась кинетика П стирола (IV) в присутствии $CHCl_2COOH$ (V) и I. При полном отсутствии H_2O или р-рителей П не идет; в отсутствие р-рителя скорость П (СП) пропорциональна конц-ии H_2O при малых ее конц-иях, при больших — СП не зависит от конц-ии; в II малые добавки H_2O на СП не влияют, в III СП падает с ростом конц-ии H_2O. V и I расходуются в ходе П. Начальные СП при 25° (m и c — исходные конц-ии IV и V или I соответственно, k_0 — общая константа скорости): $k_0m^2c^{3,5}$ в отсутствие р-рителей при постоянной конц-ии H_2O 0,7 *М*), $k_0m^2c^2$ (в II) и k_0m^2c (в III); k_0 для V $7{,}3 \cdot 10^{-8}$, $3{,}12 \cdot 10^{-5}$ и $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ и для I $3{,}1 \cdot 10^{-6}$, $1{,}85 \cdot 10^{-3}$ и $7{,}3 \cdot 10^{-3}$ соответственно (СП в *моль/л сек*). Суммарные энергии активации (0°—40°) в ряду р-рителей C_2H_5Br, II, $C_2H_5NO_2$ и III (3—14 *ккал/моль*) возрастают с ростом диэлектрич. постоянной D р-рителя и СП. Получено выражение для СП $K \cdot \exp(-\alpha D)$, где K и α постоянны для смесей двух данных р-рителей всех составов. Мол. веса M полимеров IV растут линейно с ростом m и c. Найдено ур-ние $\lg M = B + C(D-1)/(2D+1)$, где $C = 0{,}23$ и $B = 2{,}85$ (для V) и 2,90 (для I) (р-рители циклогексан, II, $C_2H_5NO_2$ и III). $\lg 1/M$ уменьшается линейно с $1/T$ (т-ры от —80 до +40°; р-ритель C_2H_5Br). Хинон затормаживает, а ацетон, нитробензол и 1,3,5-тринитробензол полностью ингибируют П. Предлагается механизм ингибирования карбониевой П хиноном и делается вывод, что ингибирование хиноном не может быть критерием радикальной природы П.

VIII. Изучались полимеры IV, полученные в присутствии V и I (хим. анализ, ИК-спектроскопия, криоскопия, вискозиметрия). В каждой молекуле полимера содержится конечная хлорацетатная группа; никаких остатков молекул р-рителей в полимер не входит. Ненасыщенность отогнанных при 70° низкомолекулярных фракций составляет 0—0,53 ДС на молекулу; в образце, экстрагированном в обычных условиях, ненасыщенность, не обнаружена. Зависимость между характеристич. вязкостью в бензоле при 25° и мол. весом $[\eta] = 5{,}2 \cdot 10^{-5}$ *М*. При П с добавками сокатализатора H_2O последняя с V или I протонами не обменивается. D из D_2O в состав полимера не входит.

IX. На основании изучения распределения уксусной и треххлоруксусной к-т при 25° между H_2O и IV и H_2O и α-метилстиролом (VI), криоскопич. измерений в IV с добавками H_2O и без них и изучения зависимости растворимости H_2O в IV и VI от конц-ии к-т сделан вывод, что в р-рителях с малой D к-ты существуют главным образом в димерной форме. С ростом D и способности р-рителя к образованию водородных связей происходит диссоциация димеров; степень ассоциации в данном р-рителе растет с ростом содержания IV в к-те. К-ты в присутствии H_2O в мономерах гидратируются, что уменьшает прочность водородных связей в димерах и приводит к их диссоциации. Для IV определены т. пл. (—30,4±0,1°) и криоскопич. константа (4,32).

X. Исходя из данных частей VI—IX, предложен механизм П IV в присутствии V и I; активный центр — ионная пара с растущим полимерным катионом, условия образования, роста и гибели которого связываются со свойствами конкретных изученных реакционных систем. Часть V см. J. Chem. Soc., 1952, 2363.

Т. Гриценко

31258. **Кинетика процессов роста и обрыва цепей при стереоспецифической полимеризации пропилена. Натта, Паскуон, Джакетти** (Kinetik der Kettenwachstums- und Abbruchsprozesse bei der stereospezifischen Polymerisation des Propylens. **Natta G., Pasquon I., Giachetti E.**), Makromolek. Chem., 1957, 24, № 3, 258—290 (нем.; рез. франц.)

Изучена кинетика полимеризации пропилена (I) в присутствии $TiCl_3$ (II) и $Al(C_2H_5)_3$ (III) в *н*-гептане (IV). Парц. давл. I 450—1450 *мм* рт. ст.; конц-ии II 0,62—11,3 *г/л*, III $(1{,}18-14{,}75) \cdot 10^{-2}$ *М*; т-ра 31—70°; кол-во IV 250 *см*³; продолжительность р-ции 20—40 час. Размер частиц II < 2 μ (размол). Скорость р-ции в пределах 1-го часа проходит через максимум, далее снижается и достигает того же постоянного значения, что и при неразмолотом II (РЖХим, 1957, 63738). В области постоянства скорости во времени последняя не зависит от конц-ии III и отношения кол-в II и III, пропорциональна парц. давлению I и кол-ву II; энергия активации 11500±500 *кал/моль*. Стереоизомерный состав полимера не зависит от т-ры и времени р-ции. Мол. вес изотактич. фракции полимера не зависит от времени р-ции по прошествии нескольких минут от ее начала, очень мало зависит от парц. давления I (ниже 700 *мм* рт. ст. наблюдается тенденция к снижению мол. веса с уменьшением давления) уменьшается с увеличением кол-ва II и конц-ии III, немного снижается с повышением т-ры. На основании предложенного механизма процесса (РЖХим, 1956, 68560) авторы считают, что при т-ре < 80° и давлении I > 950 *мм* рт. ст. преобладает передача («обрыв») цепи через I; при малом давлении I становится заметным спонтанный обрыв цепи с выделением активного гидрида. Обсуждаются также возможности обрыва с участием II и III. Делается вывод о близости величин энергии активации для роста и всех видов обрыва цепей. Мол. веса аморфной фракции приблизительно на 1 порядок ниже, чем изотактической, но изменяются таким же образом, что объясняется сходством в механизме р-ций и различиями в величинах констант скоростей элементарных актов.

Т. Гриценко

31259. **Природа некоторых растворимых катализаторов для полимеризации этилена под низким давлением. Натта, Пино, Мацканти, Джаннини, Мантика, Перальдо** (The nature of some soluble catalysts for low pressure ethylene polymerization. Natta G., Pino P., Mazzanti G., Giannini U., Mantica E., Peraldo M.), J. Polymer Sci., 1957, 26, № 112, 120—123 (англ.)

Изучалась возможность полимеризации C_2H_4 при низких т-рах и давлениях в присутствии каталитич. систем $Ti(C_5H_5)_2Cl_2 + Al(C_2H_5)_3$ (I) (C_5H_5 — циклопентадиенильная группа), $Ti(C_5H_5)_2Cl_2 + Al(C_6H_5)_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ (II), $TiCl_4 + Al(C_6H_5)_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ (III), $Ti(C_5H_5)_2(C_6H_5)_2 + Al(C_2H_5)_3$ (IV), $Ti(C_5H_5)_2(C_6H_5)_2 + Al(C_6H_5)_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ (V) и соединений $(C_5H_5)_2TiCl_2 \cdot Al(C_2H_5)_2$ (VI) (кристаллич., растворимый в углеводородах комплекс, получающийся из I), $Ti(C_5H_5)_2(C_6H_5)_2$ (VII) и $Al(C_6H_5)_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ (VIII). Во всех случаях, кроме VII и VIII, получены полимеры. При применении II, III и V в молекулах полимера содержатся конечные группы C_6H_5 (ИК-спектр). Авторы полагают, что в системах II, III, IV и V образуются комплексы, подобные VI, содержащие металлорганич. связи и более одного атома металла; образование таких комплексов и обусловливает активность катализаторов. Полимеризация происходит по месту связи Al — C, а связи Ti — C остаются неизменными. Т. Гриценко

31260. **Сополимеризация стирола с диацетатом аллилидена. Саэгуса, Ода** (Saegusa Takeo, Oda Ryohei), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 8, 957—960 (японск.)

31261. **Сополимеризация сложных эфиров α,β-ненасыщенных-γ-кетокислот и стирола. Кога**, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 4, 486—487 (японск.)

31262. **Кондуктометрические определения критической концентрации мицеллообразования эмульгаторов для эмульсионной полимеризации (коллоидно-химическое исследование эмульсионной полимеризации). IV. Канамару, Фуруя** (Kanamaru Kisou, Furuya Kaoru), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 4, 282—286 (японск.)

Часть III см. РЖХим, 1958, 10197.

31263. **Влияние некоторых активаторов на ход процесса эмульсионной полимеризации хлорвинила, инициированной окислительно-восстановительной системой. Кучера** (Vliv některých aktivátorů na průběh emulsní polymerace vinylchloridu iniciované redox-systémem. Kučera Miloslav), Chem. průmysl., 1957, 7, № 8, 443—447 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Исследована кинетика полимеризации винилхлорида, инициированная окислительно-восстановительными системами: $K_2S_2O_8 — FeSO_4$, $K_2S_2O_8 — Na_2SO_4$ и $K_2S_2O_8 — N_2H_4 \cdot H_2SO_4$. Определены константы общей скорости полимеризации для 20—40° и вычислена общая энергия активации; последняя не зависит от конц-ии инициатора. Очень большие скорости полимеризации наблюдались в системе $K_2S_2O_8 — FeSO_4$.

Из резюме автора

31264. **Меркаптан как передатчик цепи при эмульсионной полимеризации стирола. Синха, Маллик** (Mercaptan as a chain-transfer agent in emulsion polymerisation of styrene. Sinha P. R., Mallik K. L.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 5, 424—425 (англ.)

Исследована полимеризация стирола в эмульсии при 5° в присутствии октилмеркаптана; эмульгатор — миристат K, инициатор — $K_2S_2O_8$ (почти насыщ. р-р). Конц-ия меркаптана определялась амперметрич. титрованием после разложения непрореагировавшего $K_2S_2O_8$ спирт. р-ром $FeSO_4$. Из полученных данных рассчитано значение $k_{пер}/k_р = 19{,}3$ ($k_{пер}$ и $k_р$ — константы скоростей р-ций передачи и роста цепи). А. Праведников

31265. **Замедлители при эмульсионной сополимеризации акрилонитрила и винилиденхлорида. Нагао, Ямагути, Утида** (Nagao Hideo, Yamaguchi Takeshi, Uchida Moriya), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 11, 1365—1367 (японск.)

При проведении эмульсионной сополимеризации акрилонитрила и винилиденхлорида в качестве замедлителей применяли гидрохинон (I) и *м*-динитробензол (II). По мере увеличения кол-ва добавлявшегося I происходит понижение степени полимеризации и вязкости. При использовании гидрофобного II скорость сополимеризации почти не изменяется, в то время как вязкость резко падает. Авторы полагают, что различное действие, оказываемое этими замедлителями, связано с различной растворимостью I и II в воде.

В. Иоффе

31266. **Исследования суспензионной полимеризации винилацетата. Сообщение I. Ли Сын Ги, Ок Ди Хун** (Чосон минчучун инмин конъхвагук. гвахаквон хакпо, 1955, № 11, 38—43 (кор.)

Изучено влияние добавок ацетальдегида на полимеризацию винилацетата. В. Т.

31267. **Равновесие между этилметакрилатом и его полимером. Кук, Ивин** (The equilibrium between ethyl methacrylate and its polymer. Cook R. E., Ivin K. J.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 8, 1132—1135 (англ.)

Определены равновесные давления этилакрилата над полиэтилакрилатом при 102—138,5° при облучении системы УФ-светом ($\lambda = 240$ *мμ*). Из полученных данных рассчитаны значения теплового эффекта и изменения энтропии для р-ции мономер (газ, 1 *атм*) → полимер (тв.) при 120°: $\Delta H = -23{,}2$ *ккал/моль*, $\Delta S = -52{,}0$ *энтр. ед.* По методу Смолла (РЖХим, 1954, 25083) рассчитаны значения ΔH и ΔS для р-ции мономер (жидк.) → полимер (тв.) при 120°: $\Delta H = -14{,}4$ *ккал/моль*, $\Delta S = -29{,}7$ *энтр. ед.* Аналогичные опыты с поливинилацетатом показали, что в случае этого полимера р-ция отщепления молекулы мономера от полимерного радикала протекает с заметной скоростью только при т-рах выше 190° (т-ра начала деструкции). А. Праведников

31268. **Винилиденхлоридные смолы. Части VI, VII. Миюми, Сибуя, Итиноэ** (Mayumi Kanjo, Shibuya Osamu, Ichinoe Sei-ichiro), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 2, 280—285 (японск.)

VI. Приведена характеристика перекиси винилиденхлорида (I) и описаны методы приготовления I, аналитич. определения I, а также р-ция между I и водой.

VII. Рассмотрено влияние перекиси бензоила и других в-в на полимеризацию I. Часть V см. РЖХим, 1957, 55844. В. Иоффе

31269. **Применение S^{35} для определения распределения элементарной серы в полимерэтанольных системах. Икэда**, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 6, 607—609 (японск.)

31270. **Увеличение вязкости концентрированных растворов поливинилового спирта при хранении. Коминами, Найто, Оданака** (Kominami Tsugie, Naito Ryunosuke, Odanaka Hisao), Кобунси кагаку, Chem. High. Polym., 1955, 12, № 121, 218—223 (японск.)

31271. **Адсорбция мономера при полимеризации акрилонитрила. Нагао, Утида, Ямагути**, Когё

кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 6, 695—698 (японск.)

31272. **Расщепление высокополимерных молекул.** Иноуэ, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, 11, № 3, 73—79 (японск.)

31273. **Исследование радикальной цепной реакции деградации. V. Термическая деградация полиметилметакрилата при высокой температуре. VI. Термическая деградация сополимеров стирол — метилметакрилата.** Иноуэ, **Оути, Ясухира** (Inoue Ryozo, Ouchi Shigeo, Yasuhira Susumu), Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, 14, № 141, 54—61; 61—70 (японск.; рез. англ.)

V. Инициирование термич. деградации полиметилметакрилата (I) ниже 300° идет только в конечных группах (константа скорости k_1), выше 300° инициирование происходит также по закону случая (константа скорости k_2). Начальная скорость выделения летучих продуктов, полученная из статистич. рассмотрения цепного механизма, согласуется с эксперим. результатами. Энергия активации для k_2 равна 51 *ккал/моль*, вероятность р-ции отщепления мономера 0,9994. Значение k_2 для I значительно меньше, чем для полистирола (II) при том же механизме инициирования; кинетич. длина цепи в случае I значительно больше, чем в случае II.

VI. Исследована термич. деградация сополимеров стирола и метилметакрилата различного состава. При малых мол. долях (m) стирола в сополимере скорость выделения мономера обратно пропорциональна m, при больших m наблюдается слабая зависимость скорости от m. Мол. отношение выделяющихся мономеров (вычислено по содержанию углерода в деградируемом сополимере) постоянно в течение всего процесса деградации и равно составу исходного сополимера. При допущении, что инициирование происходит по закону случая, к полученным результатам применимо статистич. ур-ние (часть III, см. РЖХим, 1957, 77283). Средняя константа скорости инициирования изменяется почти линейно с m, но средняя длина кинетич. цепи быстрее уменьшается с уменьшением m в сополимерах с малым m. Часть IV см. РЖХим, 1957, 77283.

Резюме автора

31274. **Связь между процессом полимеризации и термической устойчивостью сополимера акрилонитрилвинилиденхлорид. Нагао, Утида, Ямагути** Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr., Chem. Sec., 1956, 59, № 4, 471—473 (японск.)

31275. **Термическая устойчивость сополимера акрилонитриловинилиденхлорид при эмульсионной полимеризации. Нагао, Утида, Ямагути** (Nagao Hideo, Uchida Moriya, Yamaguchi Teruo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem., Sec., 1956, 59, № 9, 1080—1082 (японск.)

31276. **Действие радиации на высокополимерные соединения.** Амэмия, **Ватанабэ, Инокути** (Amemija Ayao, Watanabe Tsutomu, Inokuti Mitio), Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1956, 9, № 9, 419—427 (японск.)

Обзор. Библ. 45 назв.

31277. **Кинетика механической деструкции высокополимеров. Барамбойм Н. К.,** Докл. АН СССР, 1957, 114, № 3, 568—570

При деструкции полимеров в шаровой мельнице в атмосфере N_2 при — 10° мол. вес продуктов деструкции с течением времени стремится к пределу (M_∞), равному для поливинилацетата 11 000, ацетилцеллюлозы 10 000, полиметилметакрилата 9000, полистирола 7000, поливинилового спирта 4000. Получено эмпирич. выражение для кинетики механич. деструкции $M_\tau = (M_0 - M_\infty) \cdot \exp(-k\tau) + M_\infty$ (M_0 и M_τ — мол. веса в начальный момент и через время деструкции τ, k — константа). Значение k равно для полиметилметакрилата 0,12, полистирола 0,0945, поливинилацетата 0,0468, поливинилового спирта 0,0237.

И. Туторский

31278. **Бромирование полистирола N-бромсукцинимидом, дегидробромирование бромированного полистирола и привитая полимеризация винилацетата с ненасыщенным полистиролом. Саэгуса, Ода** (Saegusa Takeo, Oda Ryohei), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 9, 700—705 (японск.)

31279. **Исследование действия аммиака на первичные реакции мочевиной смолы при помощи инфракрасной спектроскопии. Танака, Миямото, Йосими** (Tanaka Shigeyuki, Miyamoto Yasuo, Yoshimi Naoki), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr., Chem. Sec., 1956, 59, № 8, 993—996 (японск.)

31280. **Изучение аминных смол. Часть IV. Реакция между мочевиной и формальдегидом. Нинагава** (Ninagawa Eisaku), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 11, 1633—1637 (японск.)

При проведении р-ции между мочевиной и формальдегидом в эквимолярных кол-вах исследовано образование моно- (I) и диметилолмочевины (II). В нейтр. среде р-ция идет очень медленно, в кислой и щел.— быстро, при этом в кислой среде образуется значительное кол-во I, а в щел.— II. При уменьшении pH и понижении т-ры р-ции кол-во I возрастает, при повышении т-ры р-ции возрастает кол-во образующейся II. Часть III см. РЖХим, 1958, 16664.

В. Иоффе

31281. **Получение высокомолекулярных продуктов конденсации *n*-крезола и формальдегида, однородных по строению и молекулярному весу. Сообщение II. Кеммерер, Рауш** (Darstellung höhermolekularer *p*-Kresol-Formaldehydkondensate mit einheitlicher Konstitution und einheitlicher Molekelgröße. II. Mitt. Kämmerer H., Rausch W.), Makromolek. Chem., 1957, 24, № 2, 152—158 (нем.; рез. англ.)

Получены продукты конденсации *n*-крезола с формальдегидом типа (I).

(R и R′ — галогены, CH_2Cl или CH_2Br). В полимергомологич. ряду бромпроизводных с максим. мол. весом ~1000 наблюдается пониженная склонность к автоокислению по сравнению с производными простых фенолов. С повышением мол. веса склонность к кристаллизации снижается. Т-ра плавления полученных соединений повышается в линейной зависимости от мол. веса, так же как и для хлорпроизводных. Исключением являются соединения $C_{39}H_{38}O_5Br_2$ (или Cl_2), эти же соединения хорошо растворимы в бензоле и нафталине, хотя растворимость падает с повышением мол. веса. Бромпроизводные удается получить с более высоким выходом по сравнению с хлорсодержащими продуктами. Бромпроизводные легко поддаются гидрирующему деталогенированию. Полученные продукты могут быть использованы для дальнейшего синтеза. Мол. веса описанных соединений определены криоскопич. методом и по концевым группам (атом галоида). Сообщение I см. РЖХим, 1957, 48223.

Н. Мотовилова

31282. **Успехи теории равновесий при полимеризации ε-капролактама. Маттес** (Fortschritte in der Theorie des Perlongleichgewichts. Matthes A.), Kolloid-Z., 1957, 153, № 1, 28—34 (нем.)

Обзор. Библ. 15 назв.

Т. Гриценко

31283. **Селективнокомплексообразующая смола из 3-оксифенилтиомочевины. Ходзё,** Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 6, 631—634 (японск.)

31284. **Резинификация** *п-трет*-**бутилфенолформальдегидной смолы. Кобаяси Натан,** Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 4, 419—422 (японск.)

Скорость резинификации увеличивается с увеличением pH среды, кол-вом непрореагировавшего фенола и с повышением т-ры. Ли Мен-Юн

31285. **Синтетические линейные полимеры. III. Получение затвердевающих при комнатной температуре сополимеров этиленгликольмалеинафталатметилметакрилат и исследование некоторых их свойств. Руснак, Гецн, Репаши** (Szintetikus lineáris polimerek, III. Szobahőmérsékleten keményedő polietiléngIikolmaleátftalátmetilmetakrilát kopolimerek előállítása és néhány tulajdonságának vizsgálata. **Rusznák István, Géczy István, Répási Margit**), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1957, 8, № 2—3, 247—252 (венг.)

Получены затвердевающие при 25° контактные смолы из этиленгликоля, малеинового (I) и фталевого (II) ангидридов и метилметакрилата. Кол-ва использованных ненасыщ. полиэфиров и сомономера относятся как 70 : 30, а кол-ва перекиси бензоила — инициатора к диэтиланилину (промотор), как 1 : 0,25. Оптимальной хемостойкостью обладает смола, содержащая ненасыщ. полиэфир состава 0,8 моля I и 0,2 моля II. Наилучшие механич. показатели имеет сополимер, не содержащий II. Желатинизация полученных смесей при комнатной т-ре длится 180—3 мин., их полимеризация 30—5 мин. Часть II см. РЖХим, 1957, 44750. Э. Натан

31286. **Повышение реакционной способности фенольных смол по отношению к бромной воде во время процесса термического отверждения. Накамура,** Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 6, 687—690 (японск.)

31287. **Исследования в области гидролиза поливинилацетата. Сообщение I. Ли Сын Ги, Кан Хак Мин,** Чосон минчучун инмин конъхвагук чвахаквон хакпо, 1955, № 11, 44—49 (кор.)

31288. **Реакция распада гексаметилентетрамина и его производных. XIV. Влияние различных средних солей на распад уротропина под действием кислоты. Тада (Tada Hikoji),** Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 1, 10—12 (японск.)

Часть XIII см. РЖХим, 1958, 7220. Э. Тукачинская

31289. **Поликапрамид. IV. Термический распад поликапрамида под действием смешанного катализатора NaOH — KOH. Иноуэ, Сумото,** Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1955, 12, № 128, 522—526 (японск.)

При катализе термич. распада поликапрамида (I) смесь KOH-NaOH эффективнее, чем NaOH. Распад идет быстро при т-ре плавления с 95%-ным выходом ε-капролактама (II). При применении KOH-NaOH константа скорости образования II из активных концов молекулы I в несколько раз больше, чем в случае применения NaOH. Каталитич. действие KOH-NaOH лучше, чем H_3PO_4. Часть III см. РЖХим, 1958, 23720. Chem. Abstrs, 1957, 51, № 5, 3255. Eiichi Wada

31290. **Быстрое определение длинноцепочечного алкилсульфата, присоединенного к целлюлозе. Такаяма (Takayama Vuzi),** Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 7, 856—857 (японск.)

31291. **Органические реакции синтетических высокомолекулярных соединений. Имото (Imoto Minoru),** Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1957, 15, № 7, 325—340 (японск.) Обзор. Библ. 107 назв.

31292. **Реакции сополимеризации** *транс*-**1,2-ди-(2-пиридил)-этилена. Марвел, Туиди, Экономи** (Copolymerization reactions of *trans*-1,2-di(2-pyrodyl) ethylene. **Marvel C. S., Tweedie A. H., Economy James**), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 12, 1420—1422 (англ.)

Транс-1,2-ди-(2-пиридил)-этилен (I) (т. кип. 145—154°/1 *мм*, т. пл. 119—120°) получали конденсацией 2-пиколиллития с 2-пиридинальдегидом (II) в безводн. эфире с выходом 60% или конденсацией N-метил 2-пиколинийодида с II с последующим термич. разложением полученного йодметилата. λ макс 1330 и 975 $см^{-1}$ указывает на *транс*-конфигурацию этиленовой связи. I сополимеризовали с бутадиеном (III) (в соотношении 20 : 80) эмульсионным способом в присутствии персульфата калия. Установлено, что I более активно сополимеризуется с III (8% I в сополимере), чем *транс*-стильбен (IV) (1% IV в сополимере). Определены константы сополимеризации I со стиролом ($r_1 = 1{,}85$, $r_2 = 0{,}17$) и акрилонитрилом ($r_1 = 0{,}95$, $r_2 = 0{,}02$); r_2 — для I. Сополимер I с III не обладает удовлетворительными свойствами. Т. Макарова

31293. **Письмо редактору. Коршак В. В., Сосин С. Л., Чистякова М. М.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 10, 1271

При р-ции *п*-диизопропилбензола с различными перекисями получаются полимеры различного мол. веса, которые построены из звеньев $(-п\text{-}C_6H_4C(CH_3)_2C(CH_3)_2-)_x$. Наилучшие результаты получаются при применении перекиси *трет*-бутила. Полимер образуется аналогично из дифенила и *п*-ксилола. В. Беликов

31294. **О некоторых свойствах полимеров и сополимеров простых виниловых эфиров. Михантьев Б. И., Тарасова А. В.,** Тр. Воронежск. ун-та, 1956, 40, 121—123

Установлено, что после 2-летнего хранения полимеры и сополимеры простых виниловых эфиров имеют в несколько раз более низкий мол. вес, чем свежеприготовленные продукты. В процессе хранения наблюдается отщепление низкомолекулярных спиртов, входящих в состав мономеров, что несколько повышает содержание углерода и водорода в полимере. Проведено бромирование сополимеров, что привело к их расщеплению и частичному омылению. Были исследованы продукты бромирования, в которых качественно определены спирты и ацетальдегид. В. Рабинович

31295. **Получение и полимеризация ненасыщенных четвертичных аммониевых соединений. VIII. Предполагаемый чередующийся внутримолекулярный и межмолекулярный рост цепи. Батлер, Анджело** (Preparation and polymerization of unsaturated quaternary ammonium compounds. VIII. A proposed alternating intramolecular — intermolecular chain propagation. **Butler George B., Angelo Rudolph J.**), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3128—3131 (англ.)

При изучении механизма полимеризации аллильных четвертичных аммониевых солей ранее было найдено, что неплавкие, водонерастворимые полимеры были получены только из мономеров, содержащих три или более аллильные группы (АГ). Мономеры, содержащие две АГ, дают линейный, водорастворимый полимер, а мономеры, содержащие одну АГ, не способны к полимеризации (см. часть VII, РЖХим, 1957, 22560). Это аномальное явление связано, по-видимому, с тем, что одновременно с полимеризацией имеет место внутримолекулярная циклизация с образованием пиперидиновых колец. Часть двойных связей расходуется на образование циклов, что препятствует образованию разветвленных полимеров. Изучалась полимеризация диаллилдиэтиламмоний бромида (I),

диаллилдиметиламмоний бромида (II), хлоргидрата диаллиламина (III) и триаллилбутиламмоний бромида (IV). I получали прибавлением 0,5 моля аллилбромида к 0,44 моля N,N′-диэтилаллиламина в 100 *мл* ацетона; выход I 84%, т. пл. 155° (из ацетона). II и IV получены аналогичным образом. К 8 *г* I в 4 *мл* воды прибавили 20 капель 60%-ной гидроперекиси *трет*-бутила и оставили при 60° на 48 час., получено 8 *г* полимера, т. пл. 346—354° (разл.), растворимого в воде. Аналогично получен растворимый в воде полимер из II, т. пл. 348—352°. Из III получен не растворимый в спирте и воде полимер, имеющий разветвленную структуру, что объясняется неспособностью III к образованию внутримолекулярных циклов. Изучено влияние инициатора, р-рителя и кислорода на полимеризацию. В атмосфере воздуха степень полимеризации равна 15—30, а в атмосфере азота 25—50. Показано на примере полимеризации IV, что разветвленный полимер может образоваться при высокой конц-ии мономера и инициатора. С. Якушкина

31296. К вопросу о **полимерах пиррола и его производных.** Неницеску Костин Д., Иоан Вкорика, Хим. ж. Акад. РНР, 1956, 1, № 1, 53—59

Краткий историч. обзор работ, посвященных выяснению структуры полимеров пиррола. Допускается, что полимеризация пиррола протекает по механизму, подобному диеновым синтезам, с образованием продуктов типа (*мезо*-4,9-имино)-(*мезо*-5,8-имино)-3а,4,4а, 5,8,8а,9,9а-октагидро-5′,6′-бензоиндола, (*мезо*-1,4-имино)-(*мезо*-5,8-имино)-1,4,5,8,10,11,12,13-октагидрокарбазола и т. п. Такой механизм подтверждается экспериментами по полимеризации пиррола в среде уксусной к-ты с водородом и с катализатором гидрогенизации — окисью платины. В продуктах р-ции идентифицирован в форме пикрата ранее не описанный в литературе кристаллич. продукт с т. пл. 83—85° общей ф-лы $C_8H_{14}N_2$, который, вероятно, является (*мезо*-4,7-имино)-октагидроиндолом. В. Рабинович

31297. **Синтез и полимеризация *n*-третичного бутилфенилметакрилата. Сообщение 1.** Котон М. М., Шереметьева Т. В., Женевская М. Г., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 7, 826—827

Синтезирован и охарактеризован *n*-*трет*-бутилфенилметакрилат (I). I получают из *n*-*трет*-бутилфенола и хлорангидрида метакриловой к-ты; т. пл. I 34,5—35°, т. кип. 131—132°/4 *мм*; хорошо растворим в эфире, ацетоне, C_6H_6, CCl_3H, горячем спирте, не растворим в воде. I легко полимеризуется. Блочная полимеризация I при т-рах 60, 80, 100 и 120° (24 часа) в присутствии перекиси бензоила (II) (II взята в кол-ве 0,1, 0,5, 1,5% от веса I) протекает на 89—90%. Мол. вес полимера I уменьшается с увеличением II. Полимер I представляет собой стеклообразное в-во. При 100° I полимеризуется значительно быстрее метилметакрилата (III); при 70° полимеризация I протекает с большей скоростью, чем полимеризация III только до 40% превращения. Большое кол-во остаточного I в конечном продукте авторы связывают со стереохим. препятствиями, создаваемыми наличием в бензольном ядре разветвленного заместителя. С. Виноградова

31298. **Синтез и полимеризация алкоксистиролов.** Колесников Г. С., Погосян Г. М., Изв. АН АрмССР. Сер. хим. н., 1957, 10, № 2, 131—142 (рез. арм.)

С целью изучения влияния величины алкоксильного радикала и его положения на т-ру стеклования полимеров алкоксистиролов (АОС) синтезированы *n*- и *o*-АОС и их полимеры. АОС синтезируют следующим образом. Из бромфенола и галоидного алкила (или бромированием алкоксибензола) получают алкоксибромбензол, превращают его в магнийорганич. соединение, взаимодействием которого с окисью этилена синтезируют β-(алкоксифенил)-этиловый спирт. Дегидратация последнего нагреванием в вакууме в присутствии KOH приводит к АОС. Получены и идентифицированы: 4-метоксистирол, 4-этоксистирол, 4-*н*-пропоксистирол, 4-*н*-бутоксистирол, 4-изоамилоксистирол, 4-*н*-гексилоксистирол, 2-метоксистирол, 2-этоксистирол, 2-*н*-пропоксистирол, 2-*н*-бутоксистирол, 2-изоамилоксистирол, 2-*н*-гексилоксистирол, 2-*н*-нонилоксистирол. Полимеризацию АОС осуществляют нагреванием мономера при 40—120° в присутствии 0,75 мол.% перекиси бензоила. Полимеры очищают переосаждением CH_3OH из их р-ров в C_6H_6 или дихлорэтане. Сопоставление т-р стеклования полимеров АОС различного строения показало, что увеличение алифатич. радикала в алкоксигруппе АОС сопровождается понижением т-ры стеклования полимера. Полимеры *n*-АОС обладают более высокой т-рой стеклования, чем полимеры орто-изомеров, хотя разница в т-ре невелика. Авторы предполагают, что более высокие т-ры стеклования полимеров *n*-АОС по сравнению с полимерами *n*-алкилстиролов обусловлены появлением водородной связи между атомом кислорода алкоксильной группы и водорода ароматич. ядра, что приводит к более плотной упаковке полимерных цепей. Более низкая т-ра стеклования полимеров *o*-АОС объясняется пространственными затруднениями. С. Виноградова

31299. **Синтез высокомолекулярных поли-*N*-бромсоединений и их реакционноспособность.** Окавара, Синохара (Okawara Makoto, Shinohara Hiroyuk), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 1, 75—78 (японск.)

Сополимеризацией стирола с малеиновым ангидридом (1 : 1 и 1 : 3, толуол, кипячение 2 часа) получено два сополимера (I) и (II). Полимеризацией акриламида в отсутствие катализаторов (100°, 30 мин.) или в присутствии 0,5% 2,2′-азобисизобутиронитрила (III) (80—85°) получен полиакриламид (IV); аналогично в присутствии 0,5% III полимеризуют метакриламид (110 ± 10°, 30 мин., 190—195°, 30 мин.) до полиметакриламида (V). I и II обрабатывают 1,5 моля 28%-ного NH_4OH (нагревание на водяной бане 30 мин.), полученную NH_4-соль измельчают до 50 меш и нагревают при 150—260° (40—80 час.) или при 210—230° (30—60 час.), получают полиамид (VI). Бромирование 1 *г* измельченного до 50 меш VI в 15 *мл* 15%-ного NaOH и 5 *мл* диоксана добавлением при 5° водно-спирт. р-ра брома приводит к поли-N-бромимиду (VII), содержащему 10—11% активного Br. IV и V превращают в полиимиды (VIII) и (IX) нагреванием при 180—230° (0,2—5 час.); VIII и IX бромируют подобно VI, получают N-бромполиакрилимид (X), содержание активного Br 7,5—8,7%, и N-бромполиметакрилимид (XI), содержание активного Br 7 ,22%. X получен также из метилакрилата путем полимеризации ($K_2S_2O_8$, вода, 40°, 1 час, 70°, 2 часа), превращения полиметилакрилата в имид обработкой NH_4OH (5 дней) и нагреванием при 190° с последующим бромированием. VII, X и XI окисляют дибензиловый эфир и диэтиламинометилбензол до бензальдегида, выход при ведении р-ции в CCl_4 в N_2 из первого 55,5; 16 и 32,6% соответственно, из второго 20,3; 7,5 и 12,8% соответственно. VII, X и XI являются также бромирующими агентами и бромируют ацетанилид до *n*-бромацетанилида, выход при кипячении в CCl_4 4 часа 91,4 (с VI), 14,9 (с X) и 60,2% (при использовании N-бромсукцинимида). Л. Яновская

31300. **Сравнение методов синтеза полиэфирных смол с применением растворителя и в отсутствие растворителя.** Млейнек (Porovnanie bezrozpúšťadlového a rozpúšťadlového spôsobu prípravy polyeste-

rových živíc. Mlejnek Otakar), Chem. zvesti, 1957, 11, № 6, 358—369 (словацк.; рез. русск., нем.)

В результате исследования кинетики конденсации глицерина (I) с адипиновой к-той (II), фталевым ангидридом (III), малеиновым ангидридом (IV) без р-рителя (А) и в присутствии ксилола (V) 5—12% в качестве р-рителя (В) установлено, что отношение константы скорости р-ции $k^1_2 : k_2$ в условиях В к константам р-ции по методу А для смолообразующей стадии р-ции (конденсации первичных продуктов — неполных эфиров) при 170 и 190° составляет соответственно: с II 1,67, 1,79; с III 1,32, 1,35 и только с IV 0,91, 0,89. При получении масляных алкидов скорость р-ции с II и III по методу В также значительно выше, чем по методу А. Метод В обеспечивает бо́льшую стабильность аналитич. показателей получаемых смол. При синтезе полиэфирных смол из I и III отклонения от средних величин (%) СООН, ОН и М (мол. вес.) по методу В и А составили соответственно: 4,64 и 9,09; 2,44 и 8,77; 11,04 и 17,27. К числу достоинств метода В относится также предотвращение резкого увеличения т-ры на первой, экзотермич. стадии р-ции, что имеет место при синтезе смол по методу А, а также уменьшение потерь III за счет сублимации. Хотя способу В присущи и некоторые недостатки, в том числе повышение огнеопасности и токсичности процесса, как правило, его следует предпочесть методу А.

Л. Песин

31301. **Синтез высокомолекулярных полимеркаптанов и их свободнорадикальные реакции.** Окавара, Накагава, Имото (Okawara Mokoto, Nakagawa Tsutomu, Imoto Eiji), Korё кагаку дзасси J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 1, 73—75 (японск.)

Синтезированы поливинилбензилмеркаптан (I), поливинилмеркаптан (II), поливинилмеркаптоацеталь (III) и $[-(CH_2)_5N(CH_2SH)CO(CH_2)_5-]_n$ (IV). I—IV мало активны в свободнорадикальных р-циях. I и II незначительно ускоряют разложение диазоаминобензола (150°, р-ритель — смесь парафиновых углеводородов с т. кип. 80—100°/5—50 *мм*); аналогично I—IV немного ускоряют р-цию дегидрирования гидразосоединений (см. РЖХим, 1958, 18920). В присутствии I проходит полимеризация стирола (8 дней на свету, затем отгонка жидких частей) с образованием полистирола (V) с мол. в. 12000 (без I образуется V с мол. в. 87 000). Окисление I и II в 1%-ном NaOH при 40° идет очень медленно, а при 100° на воздухе быстро. 10 *г* V (мол. в. 164 500) нагревают с 90 *г* монохлорметилметилового эфира (IV) в присутствии 2,5 *г* $ZnCl_2$ при 35° 60 мин., получают поливинилбензилхлорид (VIIа), выход 69,4%, содержит 16,01% Cl; при нагревании 25 *г* V с 225 *г* VI (35°, 240 мин.) с 3,7 *г* $ZnCl_2$ получен VIIб, выход 43,3%, содержит 9,99% Cl. 3 *г* VIIа нагревают (65°, 90 мин.) с 1,5 *г* тиомочевины (VIII) в 27 *мл* диоксана и 30 *г* ацетона в присутствии 0,5 *мл* конц. HCl и получают 2,2 *г* I (SH 7,10%); аналогично из 10 *г* VIIб, 5 *г* VIII в 90 *мл* диоксана и 100 *г* ацетона с 1 *мл* конц. HCl за 150 мин. (т-ра не указана) получено 9 *г* I (SH 4,02%). II получен как описано ранее (РЖХим, 1957, 63739). Хлорацетальдегид нагревают 2 часа при 80° с поливиниловым спиртом, получают поливинилхлорацеталь (IX). 2 *г* IX и 1 *г* VIII нагревают на водяной бане 4 часа с 50 *мл* спирта и 50 *мл* воды, получают 1,8 *г* III. К 12 *г* $[(CH_2)_5NHCO(CH_2)_5]_n$ в 40 *г* 90%-ной HCOOH и 40 *г* $(CH_3CO)_2O$ при 60° медленно добавляют р-р 12 *г* параформа в 20 *г* CH_3OH + небольшое кол-во KOH, добавляют 15 *г* CH_3OH, перемешивают 30 мин., добавляют 170 *мл* ацетона, 170 *мл* воды и 5 *мл* конц. NH_4OH, получают 18 *г* $[(CH_2)_5N(CH_2OCH_3)CO(CH_2)_5]_n$ (X). Смесь 10 *г* X, 2 *г* VIII, 30 *мл* CH_3OH, 5 *мл* диоксана и 5 *мл* 48%-ной HBr перемешивают час при 60°, добавляют р-р 5 *г* KOH в 15 *мл* воды, перемешивают 2 часа при кипячении, получают 8 *г* IV (SH 0,61%).

Л. Яновская

31302. **Полимеры органосиланов. V. Алкенилполисилоксаны.** Гусман, Орбисо (Polimeros organosilicicos. V. Alquenil polisiloxanos. Guzman G. M., Orbiso J. L.), An. Real soc. española fís. y quím., 1956, B52, № 12, 745—750, Discuss., 750—754 (исп.; рез. англ.)

Синтезировано несколько винил- и аллилсиланов в качестве мономеров, ранее уже описанных в литературе. Был проведен также их гидролиз до силанолов с последующей полимеризацией. В ходе гидролиза аллилхлорсиланов в сильно кислой среде имело место разрушение связи Si—C с самопроизвольным образованием силанов. Это явление не наблюдалось в слабо щел. среде. Было выделено несколько фракций диаллилсилоксанов и изучен их состав. Оказалось, что циклич. тример — гексаэтилтрисилоксан содержит некоторое кол-во силанола, а высококипящая фракция — заметное кол-во линейного тримера. В этой фракции ~ 40% аллильных групп реагируют с соседними по цепному механизму, уступая место группам изопропилового типа, непосредственно вставая к атомам кремния. Ненасыщенность аллильных соединений практически не изменялась в ходе гидролиза. В ходе синтеза был выделен новый полисилоксан: кристаллич. гексавинилтрисилоксан. Другие фракции гидролиза винильных соединений содержат мономер, димер и циклич. тример. Было также найдено, что жидкие винилсилоксаны менее устойчивы, чем соответствующие аллильные соединения. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 14556.

В. Рабинович

31303. **Структура молекулы крахмала.** Никуни (Nikuni Ziro), Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1956, 30, № 12, A131—A137 (японск.)

Обзор. Библ. 32 назв.

31304. **Формиат крахмала.** Вольф, Олдс, Хильберт (Starch formate. Wolff I. A., Olds D. W., Hilbert G. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3860—3862 (англ.)

Исследоваьа этерификация крахмала (I) избытком муравьиной к-ты (II), содержащей различное кол-во воды, при обычной т-ре и доказан равновесный характер р-ции. Равновесие достигается в течение ~8 час. Степень замещения I зависит от соотношения II и I и содержания в системе воды. Безводн. II реагирует с I, образуя моноформиат I, в четыре раза быстрее, чем 90% II. Триформиат I невозможно получить путем удаления из системы воды с помощью безводн. $CaSO_4$ или азеотропа с бензолом. Максим. степень замещения I составляет 2,3 формильных группы на C_6-единицу.

С. Виноградова

31305. **Лигнин как полимерное природное вещество.** Фрейденберг (Lignin im Rahmen der polymeren Naturstoffe. Freudenberg K.), Angew. Chem., 1956, 68, № 3, 84—92 (нем.)

Доклад о полимерных природных в-вах: целлюлозе, крахмале, дубильных в-вах и лигнине.

Ю. Вендельштейн

31306 К. **Учебник по химии полимеров.** Биллмейер (Textbook of polymer chemistry. Billmeyer Fred Wallace. London — New-York, Interscience Publs, 1957, VIII, 518 pp., ill., 80 sh.) (англ.)

См. также: разделы Каучук натуральный и Синтетический. Резина и Синтетические полимеры. Пластмассы и рефераты: Физ. св-ва высокополимеров 28087, 28092, 28138. Синтез высокомол. в-ва 29746, 29764, 29765, 29806, 29809. Природ. высокомол. в-ва 10900Бх.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Л

М

36 Заказ 318

H

L

S

U

V

W

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

Технический редактор Р. М. Денисова

Подписано к печати 10.V.1958 г. Тираж 4225 (в т. ч. 700 экз. отд. отт.) Формат бумаги 84×108[1]/16
Зак. 318. Печ. л. 57,81 Бум. л. 17[5]/8. Уч.-изд. 106,3

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 31 р. 50 к.

Printed in the USSR